

Beiträge zur Chemie der Trifluormethylselenyl-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Alexius Darmadi
aus Solo (Indonesien)

Bochum 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0012

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER
TRIFLUORMETHYLSELENYL-VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Alexius D a r m a d i
aus Solo (Indonesien)

Bochum 1980



Referent: Professor Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Professor Dr. H. Specker

Tag der mündlichen Prüfung:

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1977 bis Dezember 1979 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. mult. A. Haas, gab die Anregung zu der vorliegenden Arbeit. Ich danke ihm sehr für die Förderung der Arbeit, für sein Interesse und für die Diskussionen zur Klärung vieler Probleme.

Herrn Dr. H. Willner und Herrn Dr. W. Gombler danke ich für die wertvollen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Angestellten des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum für zahlreiche freundliche Hilfeleistungen.

Weiterhin bin ich Herrn K. Tebbe für die Durchsicht der Arbeit sowie für Korrekturen bei ihrer Fertigstellung zu großem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. EINLEITUNG	1
B. AUFGABENSTELLUNG	6
C. THEORETISCHER TEIL	7
C.1. Ergebnisse und Diskussionen	7
C.1.1. Reaktionen bei der Darstellung von Trifluormethylselenoaminen	7
C.1.2. Darstellung und Eigenschaften des Trifluormethylselenoamin $\underline{\underline{1}}$	16
C.1.3. Reaktionen von $\underline{\underline{1}}$	19
C.1.3.1. Darstellung von $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{NSeCF}_3}$	20
C.1.3.2. Darstellung von F_3CSeNSO	20
C.1.4. Darstellung von $\text{F}_3\text{CSeNSCF}_3$	21
C.1.5. Eigenschaften und Reaktionen von Bis(trifluormethylseleno)amin $\underline{\underline{2}}$	22
C.1.5.1. Reaktion von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ $\underline{\underline{2}}$ mit F_3CSCl	23
C.1.5.2. Reaktion von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ $\underline{\underline{2}}$ mit F_3CSNCO	26
C.1.5.3. Metallierung von $\underline{\underline{2}}$	29
C.1.5.3.1. Darstellung von $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$	30
C.1.5.3.2. Umsetzung von $\underline{\underline{2}}$ mit AgNO_3 in H_2O ; Darstellung von $\text{AgN}(\text{SeCF}_3)_2$	32

	Seite
C.1.5.4. Reaktionen von $\underline{2}$ bzw. $(F_3CSe)_2NH$:	
$N(CH_3)_3$ mit SO_2 bzw. $SOCl_2$	34
C.1.5.4.1. Darstellung von $[(F_3C\overset{\underset{ }{H}}{Se})_2N]_2SO$...	36
C.1.5.4.2. Darstellung von $(F_3C\overset{\underset{ }{H}}{Se}N)_2SO_2$ und $(F_3C\overset{\underset{ }{H}}{Se}N)_2SO$	38
C.1.5.4.3. Darstellung von $(NH_2)_2SO$	40
C.1.6. Eigenschaften der Trifluormethyl-	
seleninsäure, $F_3CSe(O)OH$	48
C.1.6.1. Metallierung der Trifluormethyl-	
seleninsäure; 1) Darstellung von $AgO(O)SeCF_3$, 2) $Hg[O(O)SeCF_3]_2$	50
C.1.6.2. Darstellung von $F_3CSe(O)NSO$	56
D. SPEKTROSKOPISCHER TEIL	57
D.1. Diskussion der Infrarotspektren	57
D.1.1. Charakteristische Schwingungen der F_3CSe -Gruppe.....	57
D.1.2. Charakteristische Schwingungen der F_3CS -Gruppe	58
D.1.3. Charakteristische Schwingungen der NH -Gruppe	59
D.1.4. Charakteristische Schwingungen der $S=O$ -, SO_2 -, $N=S=O$ -Gruppe.....	63

	Seite
D.1.5. Charakteristische Schwingungen der F ₃ CS- und F ₃ CSe-substituierten Harnstoffderivate	64
D.1.6. Spektrum des Adduktes (F ₃ CSe) ₂ NH:N(CH ₃) ₃	65
D.2. Diskussion der ¹⁹ F-NMR-Spektren	72
D.3. Diskussion der Massenspektren	76
E. EXPERIMENTELLER TEIL	86
E.1. Analysenmethoden	86
E.2. Ausgangsverbindungen	87
E.3. Beschreibung der Versuche	93
F. ZUSAMMENFASSUNG	136
G. LITERATURVERZEICHNIS	142

Bezeichnungen der Verbindungen

F_3CSeNH_2	<u>1</u>
$(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$	<u>2</u>
$(\text{F}_3\text{CSe})_3\text{N}$	<u>3</u>
$\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$	<u>4</u>
F_3CSNH_2	<u>1a</u>
$(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$	<u>2a</u>
$(\text{F}_3\text{CS})_3\text{N}$	<u>3a</u>
$\text{F}_3\text{CSeNSCF}_3$	<u>4a</u>
$\text{F}_3\text{CSeN} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{NSCF}_3$	<u>5</u>
F_3CSeNSO	<u>6</u>
$(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NSCF}_3$	<u>7</u>
$\text{F}_3\text{CSN} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{NSCF}_3$	<u>8</u>
$[(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N}]_2\text{SO}$	<u>9</u>
$(\text{F}_3\text{CSeN})_2\text{SO}_2$	<u>10</u>
$(\text{F}_3\text{CSeN})_2\text{SO}$	<u>11</u>
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}$	<u>12</u>
$\text{AgO}(\text{O})\text{SeCF}_3$	<u>13</u>
$\text{Hg}[\text{O}(\text{O})\text{SeCF}_3]_2$	<u>14</u>
$\text{NH}_4\text{O}(\text{O})\text{SeCF}_3$	<u>15</u>
$\text{NH}_2(\text{O})\text{SeCF}_3$	<u>16</u>
$\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NSO}$	<u>17</u>

A. EINLEITUNG

Den entscheidenden Anstoß erhielt die Chemie der Trifluormethylselenylverbindungen im Jahre 1953 von Emeleus und Haszeldine durch die Synthese von Bis(trifluormethyl)-diselan aus Trifluorjodmethan und Selen ¹⁾

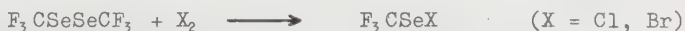


Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ ist die Umsetzung von elementarem Selen mit Quecksilbertrifluoracetat über der offenen Flamme ²⁾. Analog reagiert Silbertrifluoracetat ²⁾



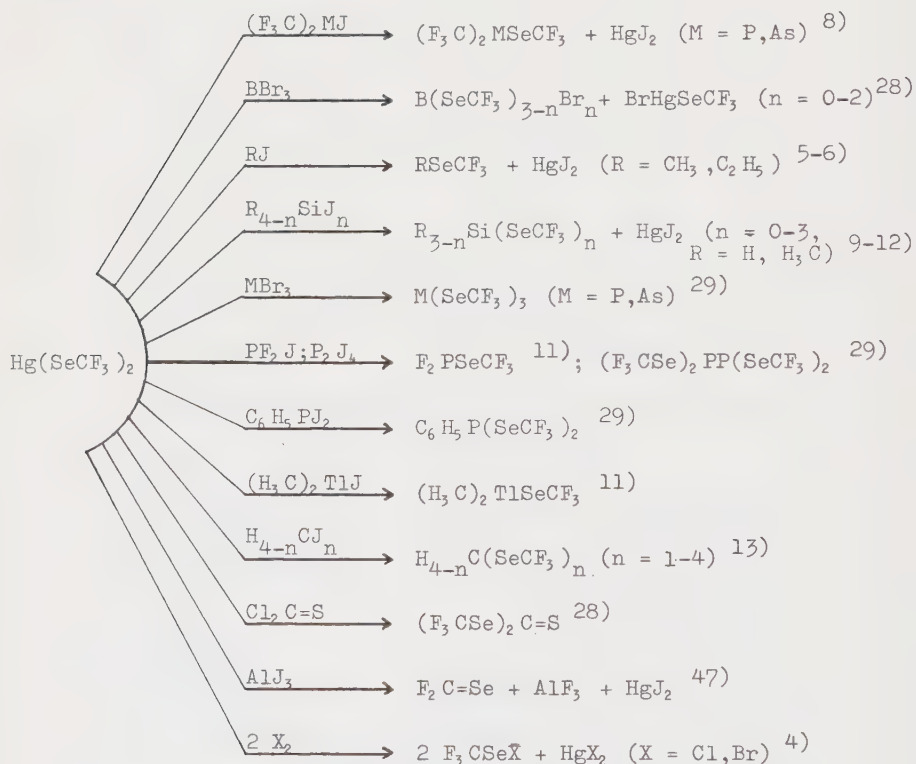
Eine genauere Untersuchung dieser Reaktion im geschlossenen Glasbombenrohr ergab jedoch, daß sich hierbei sowohl Bis(trifluormethyl)diselan, als auch Bis(trifluormethyl)selan, $(\text{F}_3\text{C})_2\text{Se}$, bilden ³⁾.

Nachdem Emeleus et. al. ⁴⁻⁷⁾ 1958 - wie in der organischen Selenchemie ⁸⁾ - dieses Diselan mit Halogenen bzw. mit Quecksilber zu Selenylchloriden und -bromiden bzw. Bis(trifluormethylseleno)quecksilber umgesetzt hatten, machte die Trifluormethylselenyl-Chemie einen bedeutenden Schritt vorwärts

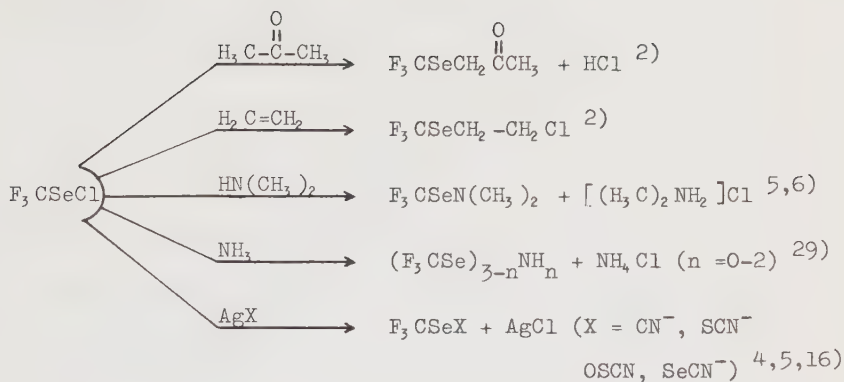




Diese Produkte erweisen sich zur Einführung der F_3CSe -Gruppe als äußerst nützliche Ausgangsprodukte, wie die folgenden Beispiele belegen:



Ferner können organische Jod- bzw. Bromverbindungen durch Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ in einer Ligandenaustauschreaktion zu $\text{F}_3\text{CSe-R}$ (R = organische Reste wie Pyrimidin, Pyridin) ¹¹⁶⁾ umgewandelt werden.

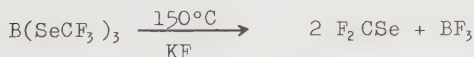


Einige der entstehenden Substanzen stellen wiederum Ausgangsverbindungen zur Darstellung von bis dahin nicht zugänglichen Produkten dar.

So reagiert Tris(trifluormethylseleno)boran mit AgF zu Trifluormethylselenosilber gemäß:

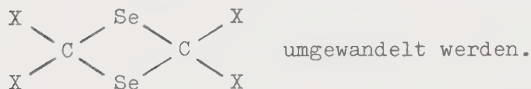


Haas, Koch und Welcman ²⁸⁾ gelang es 1974 zum erstenmal, $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ durch Pyrolyse von $\text{B}(\text{SeCF}_3)_3$ unter dem katalytischen Einfluß von Kaliumfluorid zu synthetisieren:

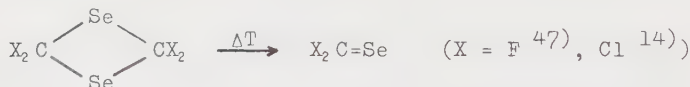


Von den gleichen Autoren wird außer dem Monomeren F_2CSe auch das cyclische Dimere $(\text{F}_2\text{CSe})_2$ beschrieben.

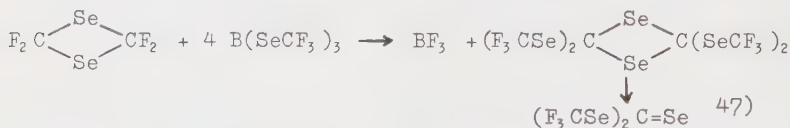
Dieses kann durch Halogenaustausch mit BX_3 ($X = Cl, Br$) in cyclisch dimeren Selenophosgenderivaten



Analog den Tetrahalogendithietanen $X_2C \begin{array}{c} S \\ \diagdown \quad / \\ S \end{array} CX_2$, die in der Schwefelchemie als Schlüsselverbindungen zur Darstellung von Thiocarbonylen dienen, sind die Tetrahalogendiselenetane durch Vakuumpyrolyse symmetrisch spaltbar nach



Durch Umsetzung von $F_2C \begin{array}{c} Se \\ \diagdown \quad / \\ Se \end{array} CF_2$ mit $B(SeCF_3)_3$ erhält man weitere Perfluororgano-Selenocarbonylverbindungen nach



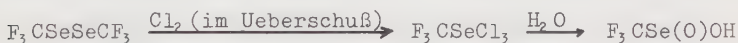
Aus dieser Uebersicht sollte ersichtlich sein, daß im Gegensatz zur Chemie der Perfluormethylsulphenyl-Gruppe ¹⁷⁾ das Gebiet der Perfluormethylselenyl-Gruppe noch relativ überschaubar ist.

Insbesondere gilt das für die Chemie der Trifluormethylselen(IV)-Verbindungen.

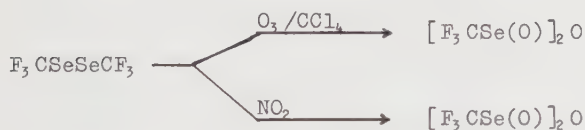
Die Anzahl der Trifluormethylseleninsäurederivate ist äußerst klein. Emeleus, Haszeldine und Mitarbeiter ⁴⁾ konnten die Seleninsäure durch Oxidation des Bis(trifluormethyl)diselans gewinnen:



Gleichfalls gelang Ihnen die Darstellung des Trifluormethylselenetrichlorids, dessen Hydrolyse ebenfalls zur Seleninsäure führt ⁴⁾



Das Anhydrid der Trifluormethylseleninsäure konnte 1967 von Paetzold und Mitarbeitern ^{21,22)} beschrieben werden, die es nach



herstellten, ebenso wie das entsprechende Säurechlorid $\text{F}_3\text{CSe(O)Cl}$.

Yagupol'skij und Mitarbeiter ¹⁵⁾ berichten von drei weiteren Trifluormethyl-selen(IV)-Verbindungen, dem $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se(O)CF}_3$ sowie dem m- und p- $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{Se(O)CF}_3$, die durch eine streng stöchiometrisch verlaufende Oxidation mit Trifluorperessigsäure aus den entsprechenden F_3CSe -Verbindungen entstehen.

B. AUFGABENSTELLUNG

In der letzten Zeit sind eine Reihe von eingehenden Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften von Perhalogenmethylmercaptostickstoff-Verbindungen veröffentlicht worden.

Die analogen Trifluormethylselenoamine, $(F_3CSe)_2NH$ und $(F_3CSe)_3N$, konnten von Kaschani-Motlagh isoliert und charakterisiert werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die Umsetzungen von Ammoniak mit Trifluormethylselenylchlorid, -bromid, die zu Selenoamine führen, genauer zu untersuchen und das fehlende primäre Amin, F_3CSeNH_2 , rein zu isolieren.

In diesem Rahmen sollte noch versucht werden, die Bindungsverhältnisse und Eigenschaften der Selenoamine zu untersuchen und mit den bereits bekannten Daten der Mercaptoamine, $(F_3CS)_{3-n}NH_n$ ($n = 0,1,2$) zu korrelieren.

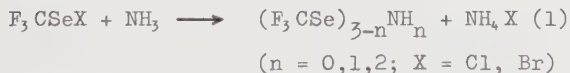
Ferner sollten die Eigenschaften der bereits bekannten Trifluormethylseleninsäure, $F_3CSe(O)OH$, die bei der Hydrolyse einiger $N-SeCF_3$ -Verbindungen entsteht, untersucht werden.

C. THEORETISCHER TEIL

C.1. Ergebnisse und Diskussionen

C.1.1. Reaktionen bei der Darstellung von Trifluor-methylselenoamine

Während das Trifluormethylsulfenylamin, F_3CSNH_2 ³⁵⁾, in fast quantitativer Ausbeute aus F_3CSCl und NH_3 im Mol-verhältnis 1 : 2 und das $(F_3CS)_3N$ ³⁶⁾ erst in Gegenwart von noch stärkeren Basen wie Trimethylamin aus F_3CSNH_2 und F_3CSCl erhalten werden kann, war über die Reaktion des Trifluormethylselenylbromids oder -chlorids mit Ammoniak nach



vor Beginn der Untersuchungen lediglich bekannt, daß sogar bei Einsatz genau stöchiometrischer Mengen an Ausgangsverbindungen immer ein Gemisch aus F_3CSeNH_2 1, $(F_3CSe)_2NH$ 2, $(F_3CSe)_3N$ 3 und $F_3CSeSeCF_3$ 4 entsteht. Versuche, die Reaktionen unter milderer Bedingungen ablaufen zu lassen (tiefe Temperatur, starkes Rühren), führten stets zu dem selben Ergebnis.

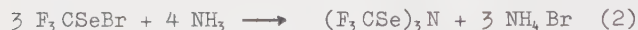
Es ist zu beachten, daß F_3CSeX ($X = Cl, Br$) schon bei $-130^\circ C$ mit NH_3 reagieren kann (an NH_4X -Bildung zu erkennen).

Zur gezielten Darstellung von 1, 2 und 3 werden je fünf parallele Ansätze mit genau stöchiometrischen Mengen gefahren und eine mittlere Produktausbeute ermittelt.

Tabelle 1

Ausgangsver- bindung Produkt	NH ₃ g (mmol)	F ₃ CSeBr g (mmol)	Mol- ver- hält- nis	mittlere Ausbeute [% d.Th.]
F ₃ CSeNH ₂ <u>1</u>	1,5(88,23)	6,8(29,38)	3 : 1	22,5
(F ₃ CSe) ₂ NH <u>2</u>	1,05 (60)	9,37 (40)	3 : 2	61
(F ₃ CSe) ₃ N <u>3</u>	0,9 (52,6)	9 (39,4)	4 : 3	30

Eine "saubere" Reaktion wie z.B. zur Bildung von 3 nach



ist anhand der ermittelten Ausbeute nicht möglich. Bei dieser Reaktion müßten sich 3 Moleküle F₃CSeBr mit 1 Molekül NH₃ und anschließend 3 Moleküle HBr mit 3 Molekülen NH₃ treffen, um nach Gleichung (2) zu reagieren.

Nach der Theorie der statistischen Verteilung ist jedoch die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges kleiner als die der stufenweisen Reaktion (erst 1 Molekül F₃CSeBr und 1 Molekül NH₃ zu F₃CSeNH₂ und anschließend 1 HBr mit 1 NH₃ ; 1 Molekül F₃CSeNH₂ mit 1 Molekül F₃CSeBr zu (F₃CSe)₂NH und HBr usw. bis zu (F₃CSe)₃N).

Eigentlich ist es gleichgültig, ob die Reaktion stufenweise oder in einem Schritt verläuft.

In jedem Fall sollte man bei stöchiometrischen Ansätzen zum Produkt 3 gelangen.

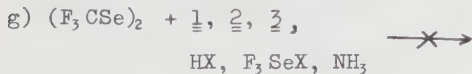
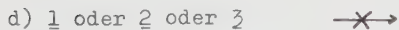
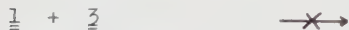
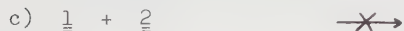
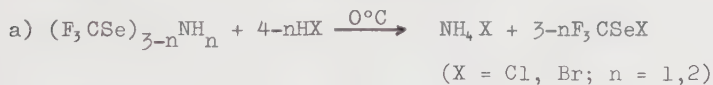
Da dies nicht der Fall ist, müssen noch andere Nebenreaktionen auftreten, die die schlechten Ausbeuten bewirken.

Es ist jetzt lediglich herauszufinden, welche Spezies während der Reaktion vorhanden sind und wie sie miteinander reagieren können.

Mögliche Spezies:

NH_3 , NH_4Br , HBr , F_3CSeBr , 1, 2, 3, 4.

Durchgeführte Modellversuche bei gegebenen Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 1, 2, 3:



Aus den Reaktionen a) und e) kann man erkennen, daß das Gleichgewicht bei der Reaktion (1) auf der linken Seite steht. Die treibende Kraft für die Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts ist damit durch das Abfangen des gebildeten HBr durch NH_3 zu thermodynamisch stabilem NH_4Br zu erklären.

Untersuchungen von Haas ³⁷⁾ haben gezeigt, daß in allen X_2CSN -Verbindungen die S-N-Bindung durch HCl unter Bildung von X_2CSCl gespalten werden. Hierbei wandert das elektronegative Chlor zum elektropositiven Schwefel und das elektropositive Proton zum elektronegativen Stickstoff.

Die stöchiometrische Umsetzung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ mit F_3CSeCl bei 25°C im NMR-Röhrchen, die zur Bildung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NSeCF}_3$ (im ^{19}F -NMR Quartett und Septett) führen sollte, bleibt aus. Während bei Zusatz von Trimethylamin (als HCl-Acceptor) das gewünschte Produkt entsteht ³⁸⁾.

Diese N-Se-Spaltungsreaktion durch HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) verursacht natürlich noch kompliziertere Gleichgewichtsreaktionen.

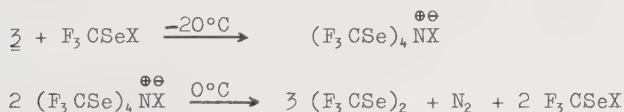
Die Wahrscheinlichkeit, daß 1 bzw. 2 bzw. 3 mit HX zu "treffen" ist fast so groß, wie die Wahrscheinlichkeit, daß NH_3 mit HX reagiert.

Das heißt, die Reaktionen von $>\text{NH}$ mit F_3CSeX zu $>\text{NSeCF}_3$ und HX "pendeln" solange hin und her, bis alle HX-Moleküle von NH_3 zu NH_4X abgefangen worden sind.

Aus Reaktion f) kann man feststellen, daß diese für die schlechte Ausbeute bei dem obengenannten System verantwortlich ist. Da das gebildete $F_3CSeSeCF_3$ "inert" ist und zwei F_3CSe -Einheiten aus dem System entfernt.

Dieser Vorgang wurde schon von Kaschani ³⁴⁾ erwähnt. Er ließ bei der Darstellung von $\underline{3}$ mit einem 10%igen Ueberschuß an $F_3CSeBr(Cl)$ reagieren und erhielt nicht die erwartete Erhöhung der Produktausbeute, sondern sogar eine Erniedrigung sowie mehrere Zersetzungsprodukte.

Da die Reaktion f) ebenso im Dunkeln stattfindet, ist ein radikalischer Mechanismus nahezu ausgeschlossen. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion derart, daß zuerst ein quartäres Ammoniumhalogenid gebildet wird, welches sich dann zu Bis(trifluormethyl)diselan und Stickstoff zersetzt. Somit ergäbe sich folgender Reaktionsablauf:



Diese Theorie basiert auf der Tatsache, daß die N-Se-Bindung in $\underline{3}$ zusätzlich eine Art p_π - d_π -Bindung zwischen den p-Orbitalen des N-Atoms und d-Orbitalen des Se-Atoms darstellt. Sie wird beim 4-fach koordinierten N-Atom in $(F_3CSe)_4NCl^{\oplus}$ aufgehoben. Hieraus resultiert eine N-Se-Bindungsschwächung.

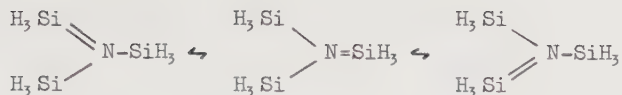
Elektronenbeugungsuntersuchungen von Oberhammer ³⁹⁾ an 3 haben gezeigt, daß das NSe₃-Gerüst als planar angesehen werden kann; auch dann, wenn die Elektronenbeugung eine geringe Abweichung (etwa 4°) von der Planarität ergibt (Dies muß als Schwingungseffekt interpretiert werden). Eine F₃C-Gruppe steht nach oben und zwei nach unten. Die geometrischen Parameter sind:

$$\begin{array}{ll} d_{C-F} = 1,336 \pm 0,003 \text{ \AA} & \angle \text{SeNSe} = 119,2 \pm 0,2^\circ \\ d_{N-Se} = 1,839 \pm 0,003 \text{ \AA} & \angle \text{FCF} = 108,2 \pm 0,6^\circ \\ d_{C-Se} = 1,971 \pm 0,005 \text{ \AA} & \angle \text{NSeC} = 104,3 \pm 0,9^\circ \end{array}$$

Torsionswinkel für die -SeCF₃-Gruppen

$$\tau_1 = 13 \pm 2^\circ; \tau_2 = \tau_3 = 170 \pm 2^\circ \quad (\tau = 0 \text{ entspricht der Lage 1 zur NSe}_3\text{-Ebene)}$$

Man kann aus den Meßwerten folgern, daß das N-Atom sp²-hybridisiert sein muß (planar, Gerüst mit $\angle \text{SeNSe} \sim 120^\circ$). Ein direkter Vergleich mit ähnlichen Molekülen kann nicht erfolgen, da entsprechende Verbindungen mit einem NSe₃-Skelett bisher nicht existieren. Das Ergebnis steht allerdings im Einklang mit dem bereits intensiv untersuchten N(SCF₃)₃, ^{36,40)} N(SC₆H₅)₃, ⁴¹⁾ und N(SiH₃)₃, die ebenfalls planare Strukturen mit $\angle \text{SNS bzw. } \angle \text{SiNSi}$ von etwa 120°C aufweisen. In diesen Verbindungen wird das N-Atom als sp²-hybridisiert angesehen und der N-X-Bindung ein Doppelbindungscharakter (DB-Charakter; (p-d)_π-Bindung) zugeschrieben:



Einen anderen Aspekt, der auf einen (p-d)_π-DB-Charakter in der N-Se-Bindung hinweist, zeigen die ¹⁹F-NMR-Daten von Aminen. Die Abstufung der gefundenen Werte läßt interessante Rückschlüsse auf den Einfluß der Substituenten auf die N-Se-Bindung zu. Für den Vergleich werden die ¹⁹F-NMR-Daten von F₃CS-substituierten und mit F₃CS- und F₃CSe-gemischt substituierten Aminen herangezogen.

Tabelle 2

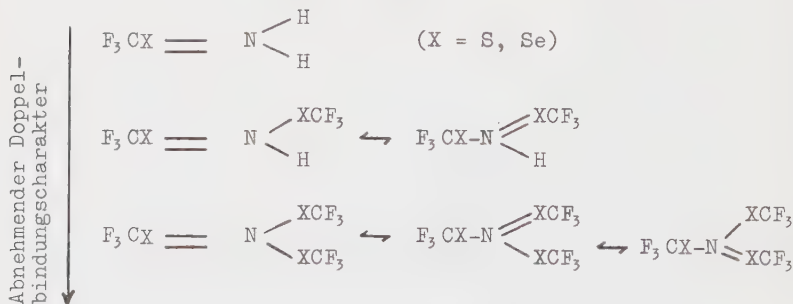
	δ (SeCF ₃) [ppm]		δ (SCF ₃) [ppm]
F ₃ CSeNH ₂ <u>1</u>	47,40	F ₃ CSNH ₂ <u>1a</u>	57,70 ⁴⁹⁾
(F ₃ CSe) ₂ NH <u>2</u>	46,60	(F ₃ CS) ₂ NH <u>2a</u>	55,80 ⁴⁹⁾
^H F ₃ CSeNSCF ₃ <u>4a</u>	45,70		56,18
(F ₃ CSe) ₃ N <u>3</u>	45,44	(F ₃ CS) ₃ N <u>3a</u>	53,0 ⁴⁹⁾
(F ₃ CSe) ₂ NSCF ₃ <u>5a</u>	42,96		55,0
F ₃ CSeN(SCF ₃) ₂ <u>6a</u>	39,56		54,4

Aus der Tabelle 2 ist eine Tieffeldverschiebung in Richtung primäre → sekundäre → tertiäre Amine zu erkennen.

Diese Tatsache deutet ebenso darauf hin, daß der $(p-d)_{\pi}$ -Doppelbindungscharakter in der obengenannten Reihe abnimmt (wegen verminderter Elektronendichte an den Fluor-
atomen). Nach Untersuchung von Gutowsky und Hoffmann ^{38a)} bewirkt eine verminderte Elektronendichte - somit also eine geringere Abschirmung - für eine Verschiebung des NMR-Signals zu niedrigerem Feld.

Der abnehmende DB-Charakter in der Reihe ist verständlich, wenn man bedenkt, daß in tertiären Aminen 3 äquivalente XCF_3 -Gruppierungen vorhanden sind, während in sekundären Aminen nur 2 auftreten usw.

Durch die mesomeren Grenzstrukturen der Amine kann die "Teilung" der Doppelbindungen veranschaulicht werden.



Wenn diese These stimmt, muß man annehmen, daß der DB-Charakter in F_3CSe -substituierten Aminen kleiner ist als der in F_3CS -substituierten Aminen. Ursache hierfür ist die abnehmende Ueberlappungsmöglichkeit des p -Orbitals am

N-Atom mit dem d-Orbital des Se-Atoms. Dies wird durch die mit zunehmender Hauptquantenzahl "diffuser" werdenden d-Orbitale des Se-Atoms sowie durch die zunehmende N-Se-Bindungslänge hervorgerufen.

In der Tat (s. Tabelle 2) ist

1. die Differenz der chemischen Verschiebung in F_3CS- substituierten Aminen größer (ca. 2 ppm) als in F_3CSe- substituierten Aminen (ca. 1 ppm)
2. in den gemischten Aminen 5a, 6a bzw. 4a ist eine Niedrigfeldverschiebung der $\delta(SeCF_3)$ im Vergleich zu 3 bzw. 2 und eine Hochfeldverschiebung des $\delta(SCF_3)$ im Vergleich zu 3a bzw. 1a zu beobachten.

Diese grobe, qualitative Aussage über die Bindungsverhältnisse in $>N-SeCF_3$, $>NSCF_3$ und $F_3CSNSeCF_3$ Verbindungen ist insofern sehr wichtig, als nun bei den Reaktionen von Aminen die möglichen Folgereaktionen bzw. die Instabilität (thermisch und chemisch) der Produkte vorausszusehen sind. Die Folgereaktionen könnten dadurch, sofern es möglich ist, durch Abfangreaktionen, Arbeiten unter milderen Bedingungen, gezielte Aufarbeitung usw. unterbunden werden.

C. 1.2. Darstellung und Eigenschaften des Trifluormethylselenoamins 1

Wie bereits erwähnt führt die Reaktion zwischen F_3CSeBr und NH_3 auch mit Ueberschuß an NH_3 immer zu Produktgemischen. Versuche von Kaschani ³⁴⁾, diese zu trennen, scheiterten. Es konnten 1 nur im Gemisch mit 2 und 4 von den übrigen Komponenten abgetrennt werden.

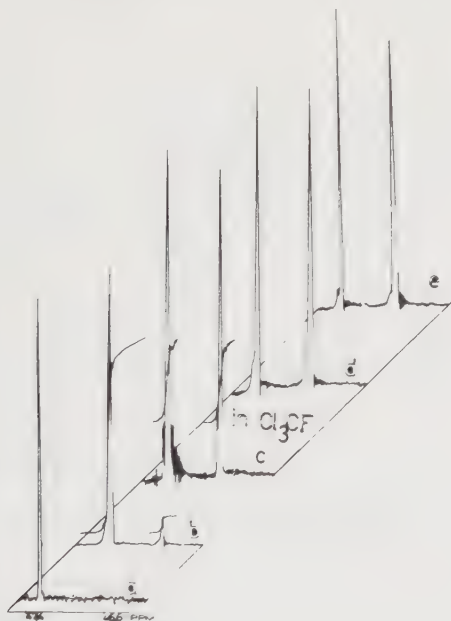
Zur Trennung benutzte Kaschani die Methode der fraktionierten Kondensation (1 Boden !) bei tiefer Temperatur und die Gaschromatographie.

Die Untersuchungen an reinem F_3CSeNH_2 bestätigten die Vermutung, daß eine Reinigung durch die obengenannten Methoden unmöglich ist, da

1. die Dampfdruckkurven von 1, 2, 3 und 4 bei tiefen Temperaturen sehr ähnlich verlaufen. Außerdem ist eine Festlegung der Temperatur, bei der die eine oder andere Verbindung noch merklichen Dampfdruck zeigt, wegen der bei der Festlegung der Dampfdruckkurve auftretenden Fehler unmöglich.
2. 1 bei Raumtemperatur nicht beständig ist. Es zersetzt sich in einer Gleichgewichtsreaktion nach:



Das gebildete 2 kann in ^{19}F -NMR-Spektren und das NH_3 in IR-Spektren nachgewiesen werden.

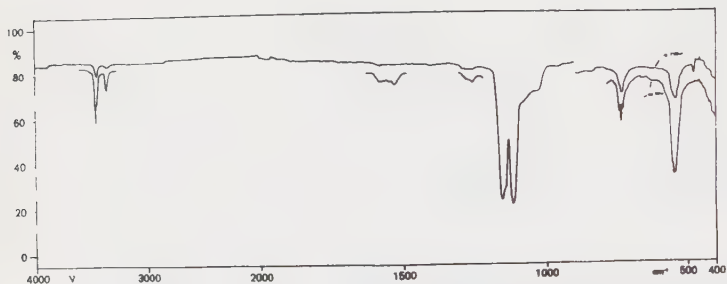


^{19}F -NMR des F_3CSeNH_2 :

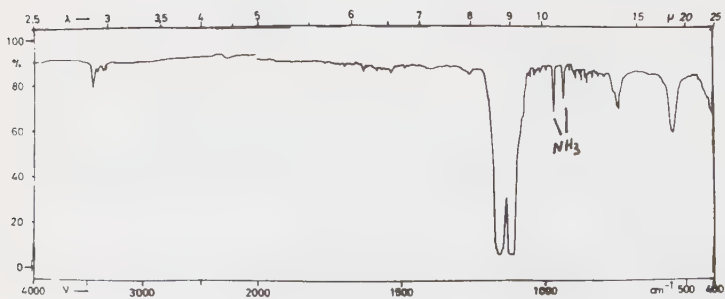
a) bei 0°C ; b) bei 25°C nach 5 Minuten; c) bei 25°C nach 7 Tagen; d) bei 25°C nach 5 Monaten; e) ^{19}F -NMR des $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH} + \text{NH}_3$

Außerdem kann die Gleichgewichtsreaktion durch die Bildung von 1 bei der Umsetzung von 2 mit NH_3 in stöchiometrischen Mengen bestätigt werden (e).

IR-Spektrum des F_3CSeNH_2 (gasf., 5 Torr, ca. 50°C)



IR-Spektrum des F_3CSeNH_2 (gasf., 10 Torr, ca. 50°C)



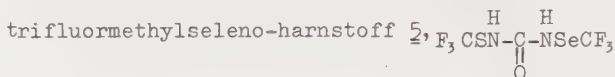
Die Trennung von 1 von den anderen Komponenten gelingt durch die Methode der fraktionierten Codestillation, die von Cady und Siegarth ⁵⁰⁾ entwickelt worden ist. In Verbindung mit einer präparativen Hochvakuumapparatur bietet die gesamte Anordnung ausgezeichnete Möglichkeiten zur Trennung und Untersuchung hydrolyseempfindlicher und thermisch instabiler Substanzgemische. Als außerordentlich nützlich hat sich in vergangenen Jahren die Kombination einer Codestillationsapparatur mit einem Massenspektrometer erwiesen, die Seel et. al. ⁵¹⁾ bereits 1969 einführten und deren erste Anwendung die Aufnahme eines Massenspektrums von reinem, instabilen F_3CSF war.

Die verwendeten Apparaturen und deren spezielle Anordnung sind von Gombler ⁵²⁾ in allen Einzelheiten dargestellt worden.

C.1.3. Reaktionen von 1

Um festzustellen, ob 1 noch aciden Charakter besitzt, werden einige Reaktionen ausgewählt, bei denen 1 ihre Protonen abgibt.

C.1.3.1. Darstellung von N-Trifluormethylmercapto-N'-



Die Umsetzung von Isocyanaten mit R-NH_2 stellt ein klassisches Verfahren zur Darstellung von unzähligen Harnstoffderivaten dar.

Als erste Perfluoralkylverbindungen dieser Gruppe erhielten Emeleus und Haas ^{53,54)} $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{O})\text{NH}_2$ und $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{O})\text{NSCF}_3$.

In Analogie dazu läßt sich 5 durch Umsetzung von F_3CSeNH_2 und F_3CSNCO in quantitativer Ausbeute darstellen.



C.1.3.2. Darstellung und Eigenschaften von N-Sulfinyltrifluormethylselenoamin 6, $\text{F}_3\text{CSe-N=S=O}$

Aliphatische und aromatische N-Sulfinylamine der Formel R-N=S=O ^{55,56)} und $\text{R}_f\text{-N=S=O}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) ⁵⁷⁾ sind schon früher beschrieben worden.

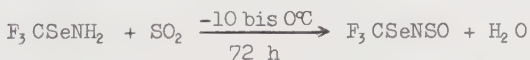
F_3CSNSO wurde zum erstenmal aus der Reaktion von F_3CSNSF_2 mit Glas (SiO_2) ⁵⁸⁾ nachgewiesen.



In guter Ausbeute erhält man es bei der Umsetzung von F_3CSNH_2 und SOF_2 in Gegenwart von NaF als HF-Fänger ⁵⁹⁾.

Auf eine entsprechende Reaktion von 1 wurde verzichtet, da die Se-N-Bindung von 1 bzw. von entstehendem Produkt $F_3CSeNSO$ 6 mit ziemlicher Sicherheit von HF zerstört wird. Diese Ueberlegung basiert auf der Tatsache, daß alle bisher bekannten F_3CSeN -Verbindungen mit Säuren unter Spaltung der Se-N-Bindung sofort reagieren.

Deshalb wird zur Darstellung von 6 anstatt SOX_2 ($X = F, Cl$) SO_2 eingesetzt nach



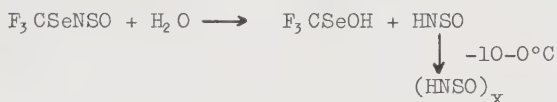
Läßt man 1 mit überschüssigem SO_2 reagieren, so bekommt man eine Ausbeute von maximal 7% (!) (bez. auf eingesetztes F_3CSeNH_2), während bei derselben Umsetzung die Gegenwart eines Molekularsiebs A_4 (vorher bei $300^\circ C$ 2-3 Tage erhitzt) eine Erhöhung der Ausbeute um 13-15% bewirkt.

Als flüchtiges Nebenprodukt kann mit Sicherheit $F_3CSeSeCF_3$ 4 (ca. 20%) identifiziert werden.

Als weitere Nebenprodukte fallen manchmal gelbe, rote oder braune Feststoffe aus. Aus diesen Feststoffen kann durch Extraktion mit Aether $F_3CSe(O)OH$ nachgewiesen werden. Der gelbe, rote oder braune Feststoff kann nicht mit 100%iger Sicherheit identifiziert werden, jedoch

weisen IR-spektroskopische Untersuchungen und Vergleiche mit bekannten Substanzen auf $(\text{HNSO})_x$ 48a,49a) hin.

Aus dieser Tatsache kann eine Folgereaktion vorgeschlagen werden (durch Modellversuche belegt):



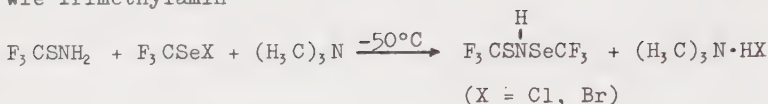
Die letztgenannte Disproportionierung wurde von Dale, Emeleus und Haszeldine ⁴⁾ beschrieben.

F_3CSeNSO 6 ist eine niedrig siedende, farblose Flüssigkeit, die sich schon bei Raumtemperatur in eingeschmolzenen Glaskapillaren nach 24 h unter Abscheidung eines gelblichen Festkörpers zersetzt. Unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten läßt sich mit Sicherheit 4 nachweisen. 6 ist bisher die einzige Verbindung mit einer -Se-N=S=O-Gruppierung.

C.1.4. Darstellung von Trifluormethylmercapto(trifluormethylseleno)amin 4a, $\text{F}_3\text{CSe}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{SCF}_3$

Zur Darstellung von 4a eignet sich die Umsetzung des Trifluormethylmercaptoamins, F_3CSNH_2 , mit Trifluormethylselenylchlorid bzw. -bromid in Gegenwart eines HCl-Fängers

wie Trimethylamin



6a ist eine bei -41°C schmelzende gelbliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt (87°C) zwischen dem des $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ (Sdp. 73°C) und dem des $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ (Sdp. $108,5^\circ\text{C}$) liegt. Die Verbindung 4a ist insofern interessant, als über deren spektroskopische Daten (Tabelle 2, Seite 13) die Theorie über die Bindungsverhältnisse in F_3CS - und F_3CSe -gemischt substituierten Aminen bekräftigt wird.

C.1.5. Eigenschaften und Reaktionen von Bis(trifluor-methylseleno)amin 2

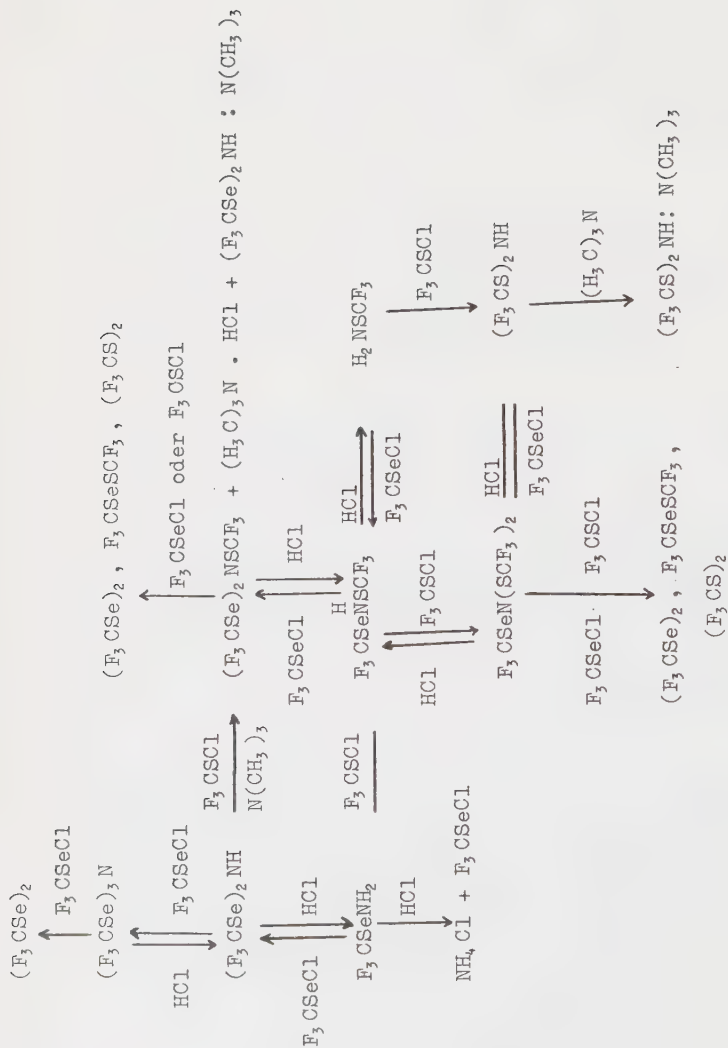
Die Darstellung von 2 mit seinen Nebenreaktionen wurden schon im vergangenen Kapitel diskutiert. 2 ist eine relativ hochsiedende gelbliche Flüssigkeit, die bei -34°C mit eigentümlichem Farbwechsel zu einem weißen nadligen Feststoff erstarrt. Obwohl 2 sich nicht in Wasser löst, läßt sich der NH-Wasserstoff durch Reaktion mit D_2O zum größten Teil durch Deuterium ersetzen (wie seine Homologe $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}(\text{D})$ ⁶²). Dieses Verhalten ist bereits ein Hinweis dafür, daß 2 eine Neigung zu Protonenabgabe (= Säurecharakter) besitzt.

Eine Adduktbildung mit Trimethylamin wie im Falle von $(F_3CS)_2NH$ ⁶³⁾ ist bei 2 ebenfalls zu beobachten. Das Addukt stellt keinen hochschmelzenden Festkörper, wie er für substituierte Ammoniumsalze typisch ist, dar, sondern eine Flüssigkeit, die sogar bei niedrigerer Temperatur ($-72^\circ C$) als 2 ($-34^\circ C$) erstarrt.

C.1.5.1. Reaktion von $(F_3CSe)_2NH$ 2 mit Trifluormethylsulfenylchlorid, F_3CSCl

Darstellung von Bis(trifluormethylseleno)trifluormethylmercaptoamin 7

Setzt man 2 in Gegenwart von Trimethylamin bei $-30^\circ C$ mit stöchiometrischen Mengen F_3CSCl im Bombenrohr um, so erhält man nicht nur das erwartete Substitutionsprodukt Bis(trifluormethylseleno)(trifluormethylmercapto)amin, $(F_3CSe)_2NSCF_3$, 7, sondern ein Gemisch nach



Diese verwickelten Reaktionen sind durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß der Reaktionsverlauf abhängig ist von der statistischen Verteilung der eingesetzten und entstandenen Produkte. Die N-Se-Bindungen können in diesem System leicht durch das entstehende HCl zu N-H und -SeCl gespalten werden.

Die obengenannten Gleichgewichtsreaktionen verlaufen solange, bis F_3CSCl , HCl und entstehendes F_3CSeCl verbraucht sind.

Die oben aufgeführten Produkte werden zwar nicht alle einzeln isoliert, aber anhand der schon bekannten ^{19}F -NMR-Verschiebungen zugeordnet und identifiziert.

Ähnliche Reaktionen wurden von Haas und Lorenz ⁶⁴⁾ bei der Umsetzung von $(F_3CS)_2NH$ mit R_fSCl ($R_f = F_2ClC$, FCl_2C , Cl_3C) in Gegenwart von $(H_3C)_3N$ beobachtet. Sie erhielten ebenfalls anstatt der erwarteten einfachen Substitutionsprodukte $(F_3CS)_2NSR_f$ fast alle möglichen Kombinationsprodukte $(F_3CS)_{3-n}N(SR_f)_n$ ($n = 1, 2$).

Das gewünschte Produkt, $(F_3CSe)_2NSCF_3$, 7, kann nur bis zu einer 70%igen Reinheit (ermittelt aus der Integration der ^{19}F -NMR-Signale) durch Codestillation angereichert werden. Die noch vorhandenen, nicht zu trennenden Nebenprodukte sind $(F_3CSe)_2NH:N(CH_3)_3$, $(F_3CS)_2NH:N(CH_3)_3$ und $N(SeCF_3)_3$.

Eine Stabilitätsuntersuchung an 2 im Gemisch mit den obengenannten Nebenprodukten und C_6F_6 in einem 5 mm-NMR-Röhrchen hat gezeigt, daß sich 2 nach 24 h bei RT zersetzt.

Die Zersetzungsprodukte können als $F_3CSeSeCF_3$, 4 und $(F_3CSN)_x$ identifiziert werden:



Hinweise auf das F_3CSN -Polymere wurden bereits von anderer Seite gegeben ⁶⁵⁾.

C.1.5.2. Reaktion von 2 mit F_3CSNCO

Bei der Umsetzung von $(F_3CS)_2NH$ mit F_3CSNCO erhielten Haas und Lorenz ⁶³⁾ nicht das erwartete Harnstoffderivat nach



sondern quantitativ $(HNCO)_3$ und $(F_3CS)_3N$ nach



Nach diesem Reaktionsmuster bietet sich die Möglichkeit an, 2 gezielt aus 2 und F_3CSNCO darzustellen.

Voraussetzung ist, daß die gebildete Säure $HNCO$ die $>N-Se$ -Bindung nicht angreift und schnell zur Cyanursäure $(HNCO)_3$ trimerisieren kann.

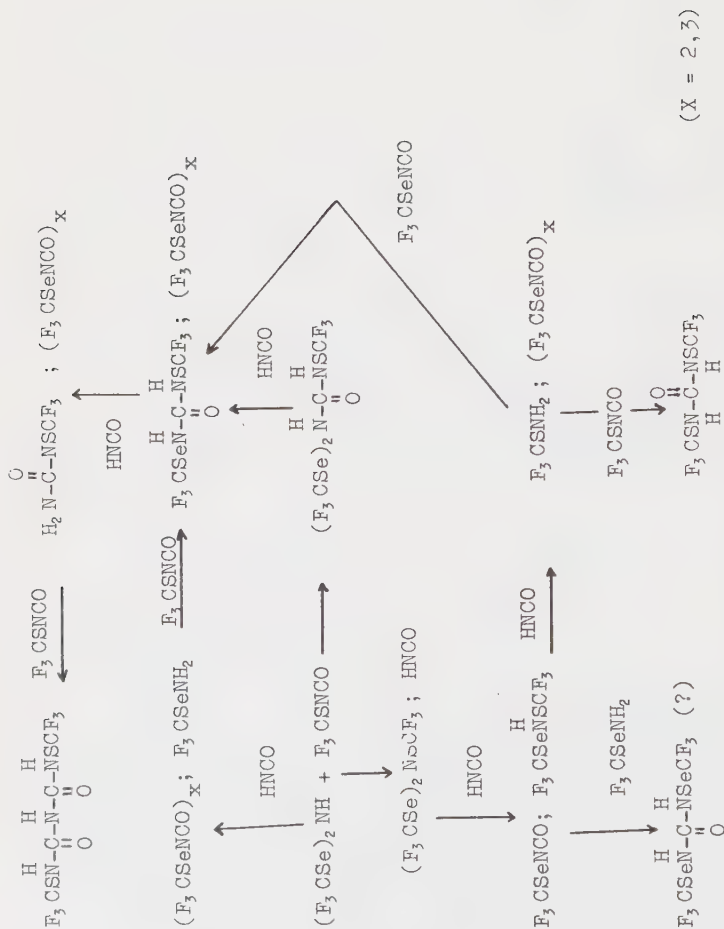
Diese Voraussetzung ist nicht gegeben, da (bei der Umsetzung) wiederum ein Gemisch entsteht.

Als Nebenprodukte können $F_3CSeSeCF_3$, $(F_3CSeNCO)_2$, $(F_3CSeNCO)_3$, $H_2\overset{H}{\underset{O}{N}}C-NSCF_3$, $F_3CSeN-\overset{H}{\underset{O}{C}}-NSCF_3$ und vermutlich $F_3CSeN-\overset{H}{\underset{O}{C}}-\overset{H}{\underset{O}{C}}-NSCF_3$ identifiziert werden. $(F_3CSeN\overset{H}{\underset{O}{C}}\overset{H}{\underset{O}{C}}NSeCF_3$ ist bisher unbekannt, daher kann keine eindeutige Identifikation erfolgen).

Als Hauptprodukt (ca. 30% d. Gesamtausbeute) kann $F_3CSN-\overset{H}{\underset{O}{C}}-\overset{H}{\underset{O}{N}}-\overset{H}{\underset{O}{C}}-NSCF_3$, 8 isoliert und identifiziert werden.

Das bisher nicht bekannte Harnstoffderivat 8 kann durch einen Modellversuch bei der Umsetzung von F_3CSNCO mit $H_2\overset{H}{\underset{O}{N}}C-NSCF_3$ in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Anhand der gebildeten Produkte werden folgende Reaktionen vorgeschlagen:



C.1.5.3. Metallierung von 2

Häufig haben sich Perfluororganometallverbindungen wie z.B. Bis(trifluormethylmercapto)-Quecksilber⁸²⁻⁸⁴), Trifluormethylmercapto-Silber, F_3CSAg ,^{85,86}), Bis(trifluormethylseleno)-Quecksilber^{4,5,15,16}), Trifluormethylseleno-Silber⁴⁷), Bis(trifluormethyl)nitroxid-Quecksilber, $[(F_3C)_2NO]_2Hg$,^{87,88}) und Bis(trifluormethyl)-amin-Quecksilber, $[(CF_3)_2N]_2Hg$,^{89,90}) als geeignete Ausgangssubstanzen zur Darstellung einer Vielzahl von Derivaten erwiesen.

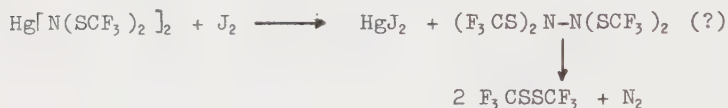
So erschien es interessant und sinnvoll zu versuchen, das Proton in $(F_3CSe)_2NH$ ebenfalls durch ein Metall-Atom zu ersetzen.

Versuche von Lorenz⁶²), die analoge Verbindung des Bis(trifluormethylmercapto)-amin, $(F_3CS)_2NH$, 2a mit verschiedenen Reagenzen wie Si, Na, NaH_2 , Hg (mit UV-Licht bestrahlt), Hg_2CO_3 , Ag_2O , $AgNO_3$ usw. zu metallieren, führten nicht zum Erfolg. Er erhielt lediglich $Hg(SCF_3)_2$ bzw. $AgSCF_3$.

Das Verhalten von 2a gegenüber Metallen bzw. Metallverbindungen bezeichnet Lorenz⁶⁶) in Anbetracht der eindeutig nachgewiesenen aciden Eigenschaften von 2a als äußerst erstaunlich und nicht ohne weiteres erklärlich.

Bei der Umsetzung von $\underline{\underline{2a}}$ mit HgO in $\underline{\underline{2a}}$ als Lösungsmittel gelang es Flegler und Haas ⁹¹⁾ $\text{Hg}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2$ zu synthetisieren.

Versuche von Flegler ⁹²⁾, das $\text{Hg}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2$ als Reagenz zur Einführung der $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{N}$ -Gruppe zu benutzen, mißlangen. Er erhielt stets F_3CSSCF_3 als Hauptprodukt, wie die Reaktion von $\text{Hg}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2$ mit J_2 zeigt:



C.1.5.3.1. Darstellung von Bis(trifluormethylseleno)amin-quecksilber $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$

Läßt man analog zur Darstellung von $\text{Hg}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2$ gelbes HgO mit $\underline{\underline{2}}$ in Ueberschuß bei RT 36 h reagieren, so verändert sich der "amorphe" Feststoff von gelb zu gelblichen Kristallen.

Die Charakterisierung der flüchtigen Produkte zeigt eindeutig $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ und das im Ueberschuß eingesetzte $\underline{\underline{2}}$.

Die ^{19}F -NMR-Daten des Feststoffs in methanolischer Lösung weisen eindeutig auf $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$, $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ und $\text{F}_3\text{CSe-N-}$ Verbindungen im Verhältnis ca. 20 : 1 : 1 hin.

Die erneute ^{19}F -NMR-Messung an der gleichen Probe nach 2 tägigen Stehenlassen zeigt, daß das Signal von dem vermuteten $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$ verschwindet und die Signale von $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ und $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ bestehen bleiben.

Die Elementaranalyse ergibt einen für $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$ zu niedrigen Wert für Stickstoff (Gef. 2.77, ber. 3.4). Aus diesen Tatsachen ist ersichtlich, daß die Bildung von $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ und $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ entweder während der Reaktion stattfindet oder durch Zersetzung des entstehenden $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$ auftritt.

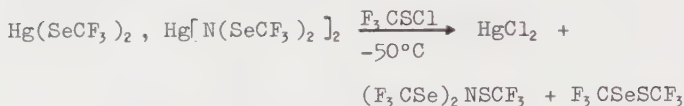
Die Sublimation der Substanz bei $45-50^\circ\text{C}$ in einer Sublimationsapparatur, die an einer Vakuumlinie angeschlossen ist (flüchtige Produkte können isoliert werden), verläuft fast quantitativ. Als flüchtiges Produkt erhält man reines $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ und als Sublimat reines $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$. Das heißt, das $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$ zerfällt vollständig nach obiger Reaktionsgleichung.

Da die Analyse durch physikalische Methoden scheitert, verbleibt nur noch die chemische Methode, um die Existenz eines solchen Salzes sicher zu stellen.

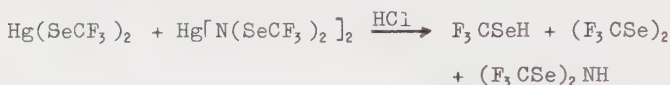
Es werden einige Reaktionen gewählt, die zu bereits bekannten Produkten führen:

1. Setzt man das Salz mit F_3CSCl um, so erhält man außer $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ und $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ das relativ instabile $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NSCF}_3$, das im ^{19}F -NMR ein Quartett und ein

Septett im Verhältnis 1 : 2 zeigt nach



2. Läßt man das Salz mit HCl im Unterschub reagieren, so können als flüchtige Produkte F_3CSeH , $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ und $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ nachgewiesen werden.



Arbeitet man bei der Umsetzung mit überschüssigem HCl, so erhält man F_3CSeH , $(\text{F}_3\text{CSe})_2$, F_3CSeCl und NH_4Cl



Aus diesen Reaktionen kann eindeutig auf die Existenz des $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$ geschlossen werden. Selbst wenn die Verbindung durch $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ verunreinigt ist, kann man sie dennoch als Reagenz zur Einführung der $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N}$ -Gruppierung benutzen.

C.1.5.3.2. Umsetzung von 2 mit AgNO_3 in H_2O ,

Darstellung von $\text{AgN}(\text{SeCF}_3)_2$

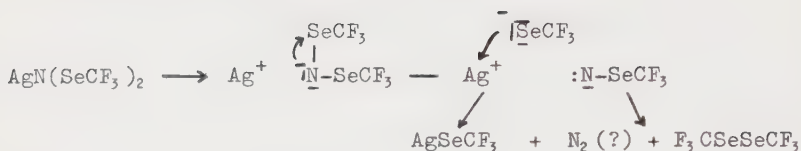
Setzt man 2 mit AgNO_3 in H_2O um, so kann man sofort nachprüfen, daß die Lösung sauer reagiert. Man erhält dabei je nach Konzentration verschiedene Produkte

- 1) mit gesättigter wäßriger AgNO_3 -Lösung erhält man Trifluormethylselenosilbersalz und das Silbersalz der Seleninsäure AgO(O)SeCF_3 . Letztere kann durch andere Methoden in hohen Ausbeuten hergestellt werden (s. Seite 53).
- 2) in mittlerer Verdünnung erhält man das gewünschte Produkt $\text{AgN}(\text{SeCF}_3)_2$, das durch AgSeCF_3 (ca. 5%) verunreinigt ist.
- 3) in großer Verdünnung kann nur AgSeCF_3 isoliert werden. Nach dieser Methode kann man schneeweißes reines AgSeCF_3 herstellen, das bisher als gelbes Salz bekannt war ^{47,93}).

In allen 3 Fällen kann außerdem $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ aus der Lösung isoliert werden.

zu 1: Die Oxidation der F_3CSe -Gruppe zu $\text{F}_3\text{CSe(O)O}^-$ kann nur aus der Verbindung 2 oder $\text{Ag}[\text{N}(\text{SeCF}_3)]_2$ resultieren, da AgSeCF_3 unter den angegebenen Bedingungen nicht zu AgO(O)SeCF_3 oxidiert werden kann.

zu 2 und 3: Aufgrund der Tatsache, daß Silbersalze in H_2O ein wenig löslich sind und damit zum Teil in dissoziierter Form (Ag^+ , X^-) vorliegen, ist die Bildung von AgSeCF_3 aus $\text{AgN}(\text{SeCF}_3)_2$ in großer Verdünnung leicht zu erklären, nach



Hierbei wird die negative Ladung vom Stickstoff zur F_3CSe -Gruppe umgelagert. Die dann negativ geladene F_3CSe -Gruppe greift das starke Elektrophil Ag^+ an.

Die Blindprobe bestätigt diesen Vorgang. Aus 2) gewonnenes $\text{AgN}(\text{SeCF}_3)_2$ wird mit viel H_2O aufgeschlämmt. Das daraus entstehende feste Produkt ist reines AgSeCF_3 . Die gelbe an dem Feststoff anhaftende Flüssigkeit (nicht mischbar mit H_2O) kann nach Auswaschen mit n-Pentan als $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ identifiziert werden.

C.1.5.4. Reaktionen von 2 bzw. $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NHN}(\text{CH}_3)_3$ mit SO_2 bzw. SOCl_2

Ziel dieser Umsetzung war

1. Aciditätüberprüfung von 2. Ob 2 als Säure in einer Säure-Base-Reaktion bzw. Kondensationsreaktion fungieren kann.
2. durch Ausnutzung der in Kapitel C.1.1. erwähnten Schwächung der N-Se-Bindung in -Se-N-S-Verbindungen das viel diskutierte, bisher unbekannte Thionylamid $(\text{NH}_2)_2\text{S}=\text{O}$ gezielt herzustellen.

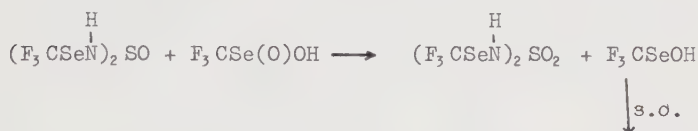
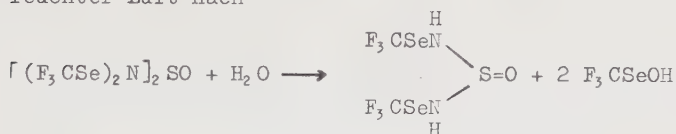
Bemerkungen zum Thionylamid bzw. Amid der schwefligen Säure

Von den Imiden und Amiden der Schwefelsauerstoffsäuren sind nur die der Schwefelsäure seit langem als beständige Substanzen gut bekannt. Eine ganze Reihe derartiger Verbindungen, wie z.B. das Sulfamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, das Imidosulfamid $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, das Trisulfimid $(\text{SO}_2\text{NH})_3$, erhält man bekanntlich, wenn man Sulfurylchlorid mit Ammoniak umsetzt ⁶⁶⁾. Ebenso sollten solche Verbindungen bei der Reaktion zwischen SO_3 und NH_3 entstehen ⁶⁷⁾.

Will man die Amide der schwefligen Säure darstellen, so liegt es nahe, ganz analog zu verfahren, d.h., von dem entsprechenden Säurechlorid, dem Thionylchlorid oder dem Anhydrid, dem Schwefeldioxid, auszugehen und diese mit Ammoniak reagieren zu lassen.

Ueber diese Reaktion sind bisher über 20 (!) Publikationen ⁶¹⁾ erschienen. Die Reaktion stellt ein Phänomen für Anorganiker dar. Setzt man nämlich SOCl_2 oder SO_2 mit NH_3 um, so erhält man je nach Reaktionsbedingungen Thionylimid SONH ⁶⁸⁾, Imidodisulfinsäure $\text{HN}(\text{SONH}_2)_2$ ⁶⁹⁾, Ammoniumsalz der Amidosulfinsäure $\text{NH}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ⁷⁰⁾, Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure $\text{H}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ ⁶⁹⁾, Amidosulfinsäure $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ^{71,72)}, rotes Thionylimid HOSN ⁶¹⁾, das Tetramere $(\text{HNSO})_4$ und Polymere $(\text{HNSO})_x$ ^{60,61)} und schließlich das Ammoniumsalz NH_4OSN ⁶¹⁾.

2 ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert mit feuchter Luft nach



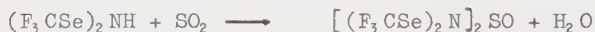
Mit H_2O erfährt sie eine vollständige Hydrolyse nach



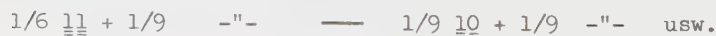
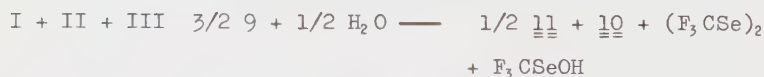
Mit dieser Methode kann man sehr reines Sulfamid $(NH_2)_2SO_2$ und Trifluormethylseleninsäure herstellen; jedoch kein Thionylamid.

C.1.5.4.2. Darstellung von $(F_3CSeN)_2SO_2$ 10 und
 $(F_3CSeN)_2SO$ 11

Die Darstellungen von 10 und 11 erfolgen entweder, wie oben erwähnt, durch partielle Hydrolyse von 9 mit feuchter Luft oder man verfährt derart, daß man $(F_3CSe)_2NH$ 2 mit SO_2 reagieren läßt und nach dem Abdestillieren der flüchtigen Produkte [überschüssiges SO_2 und $(F_3CSe)_2$] 24 h belüftet, nach



Anhand der folgenden Reaktionsschritte kann gezeigt werden, daß die Ausbeute an 11 verschwindend klein sein muß, gemäß



Da aber 10, 11 und $F_3CSe(O)OH$ Feststoffe sind, und somit in einem heterogenen System vorliegen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Moleküle "treffen" und reagieren können, geringer, als wenn ein homogenes System, wie im Falle von Gasen und manchen Flüssigkeiten, vorläge.

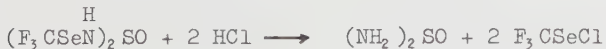
Aufgrund dieser Tatsache beträgt die Ausbeute von 11 ca. 10% (bez. auf das gebildete 10), obwohl 11 gemäß obiger Reaktionsschritte eigentlich von $F_3CSe(O)OH$ fast vollständig oxidiert werden müßte.

Während 10 rein dargestellt werden kann, indem man zu dem Gemisch 10 und 11 $F_3CSe(O)OH$ zufügt, gelingt es nicht, nach allen bekannten Trennmethoden (DC, HPLC, fraktionierte Kristallisation und Sublimation, Umfällen) 11 rein darzustellen.

Die Darstellung von 11 ist insofern sehr wichtig und wird mit großer Sorgfalt durchgeführt, weil bereits durch Vorversuche eine Reindarstellung von Sulfamid $(NH_2)_2SO_2$ aus $(F_3CSeN)_2SO_2$ 10 und HCl beobachtet werden konnte:



Eine entsprechende Reaktion müßte zu Thionylamid $(NH_2)_2SO$ führen, gemäß



C.1.5.4.3. Darstellung von Thionylamid $(\text{NH}_2)_2\text{SO}$ 12

Nach den oben erwähnten Reaktionen liegt es nahe anzunehmen, daß $(\text{NH}_2)_2\text{SO}$ durch Umsetzung von $[(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N}]_2\text{SO}$ mit HCl darzustellen ist, gemäß



Man erlebt hierbei eine Ueberraschung. Anstelle des gewünschten Produktes $(\text{NH}_2)_2\text{SO}$ erhält man quantitativ Thionylchlorid SOCl_2 , Trifluormethylselenochlorid F_3CSeCl und Ammoniumchlorid NH_4Cl . Auch durch portionsweise Zugabe von HCl zu 9 können keine anderen Produkte isoliert werden.

Das heißt, eine N-S-Bindungsspaltung hat stattgefunden. Es gibt 2 mögliche Reaktionen, die zu den Produkten führen, nämlich:



Diese Reaktionsschritte sind unwahrscheinlich, da die N-Se-Bindung schwächer ist, als die N-S-Bindung (bereits im vergangenen Kapitel gezeigt)



Während die N-S-Bindung in Amiden der Schwefelsäure (s. Seite) durch HCl nicht gespalten werden kann, findet anscheinend eine N-S-Bindungsspaltung in den Amiden der schwefligen Säure statt. Das gleiche Phänomen wird auch von Becke-Goehring und Messner ⁷⁴⁾ bei der Reaktion von Imidodisulfinamid mit HCl beobachtet nach



Da bisher keine Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in Amiden der Schwefelsäure und die der schwefligen Säure vorliegen, muß eine Erklärung schuldig bleiben.

Die Umsetzung von 9 mit noch schwächeren Säuren, wie H₂S oder F₃CSeH, führt stets zu noch komplizierteren Reaktionen, die nicht weiter untersucht wurden. Aus den festen Produkten kann lediglich mit Sicherheit auf das Vorhandensein des NH₄⁺ (nachgewiesen durch IR-Spektrum) geschlossen werden.

Also bleibt nur noch eine Methode übrig, die es ermöglicht, die N-Se-Bindung ohne Spaltung der N-S-Bindung anzugreifen: die Reaktion von 9 mit Wasser. Diese Reaktion führt jedoch, wie bereits gezeigt, zu einer totalen Oxidation des gebildeten Produktes durch Seleninsäure, da aus 1 mol 9 1 ¹/₃ mol Seleninsäure ent-

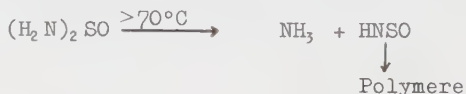
stehen. Die Seleninsäure muß also aus dem System entfernt werden. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß man die Hydrolyse in Aether durchführt (2 Phasensystem). Man kann allerdings nicht erwarten, daß die Seleninsäure quantitativ in die ätherische Phase übergeht, da sie sowohl in Aether als auch in Wasser sehr gut löslich ist.

Bei der Aufarbeitung der beiden Phasen stellt sich heraus, daß sich in der ätherischen Phase 80% der theoretisch möglichen Mengen an Seleninsäure befinden.

Das erhaltene Produkt aus der wäßrigen Phase ist gelblich gefärbt und besitzt einen Schmelzpunkt von 69-70°C (Smp. von $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2$: 92°C). Die Schmelze erstarrt nicht, sondern wandelt sich beim Erkalten in eine gelbbraune klebrige Masse um. Bei der Untersuchung dieses Phänomens stellt sich heraus, daß die Verbindung ab 70°C Ammoniak abgibt.

Nach 6 wöchigem Stehenlassen der gelbbraunen klebrigen Masse unter Luftausschluß wird die Substanz fest. Das IR-Spektrum der festen braunen Substanz ergibt ein Spektrum, das fast identisch ist mit dem Spektrum der von Becke-Goehring et. al. ⁶¹⁾ hergestellten Substanz $(\text{HNSO})_x$.

Die Pyrolyse verläuft also vermutlich nach



Die Elementaranalyse (N, H, O, S) des vermuteten $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}$ ergibt eine Summenformel von $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [oder $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?].

Die spektroskopischen Untersuchungen (MS, IR und ^1H -NMR) deuten auf ein sehr interessantes Ergebnis hin, das nicht ganz aufzuklären ist:

1. Der M^+ und die Fragmente des Massenspektrums weisen eindeutig auf das $(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}$ hin (s. Abb. 2).
2. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt außer dem erwarteten breiten Singulett von $\delta(\text{NH}_2)$ ein Triplett mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 : 1, das mit Sicherheit als $\text{J}(^1\text{H}-^{14}\text{N})$ angesehen werden kann (s. Abb. 3).

Außerdem zeigen die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Intensitätsverhältnisse zwischen der Gesamtintensität des Triplets und der des breiten Singulets:

bei -20°C =	t : s =	1,5 : 98,5
0°C =	t : s =	4,8 : 95,2
20°C =	t : s =	4,5 : 95,5
60°C =	t : s =	1,8 : 98,2

3. Das IR-Spektrum zeigt außer den erwarteten Signalen von νNH_2 (um $3100-3300 \text{ cm}^{-1}$) ⁷⁵⁾, δNH_2 (um $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$) ⁷⁵⁾, $\nu\text{S=O}$ (um $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$) ⁷⁶⁾,

$\nu(\text{S-N})$ (um 900 cm^{-1}) ⁷⁵⁾, νNH_2 rocks um 750 cm^{-1}) ⁷⁵⁾,
 νSN_2 rocks (um 500 cm^{-1}) ⁷⁵⁾, weitere Signale, im
 Bereich von 1000 bis 1500 cm^{-1} (abhängig von der
 Wahl des Lösungsmittels, aus dem umkristallisiert
 wird). Aus bereits bekannten Daten könnten die zu-
 sätzlichen Signale $\nu(\text{N=S=O})$, δ und $\nu_{\text{rock}}(\text{NH}_3^+)$ zu-
 geordnet werden. (s. Abb. 4).

Abb.: 2

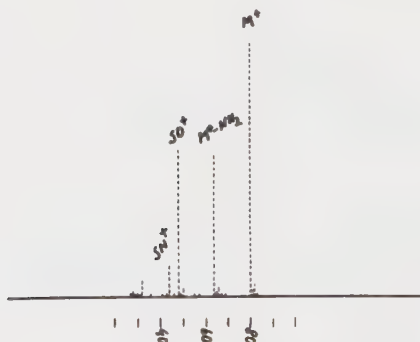


Abb.: 3

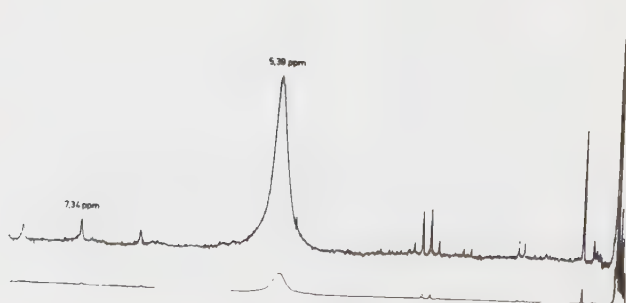
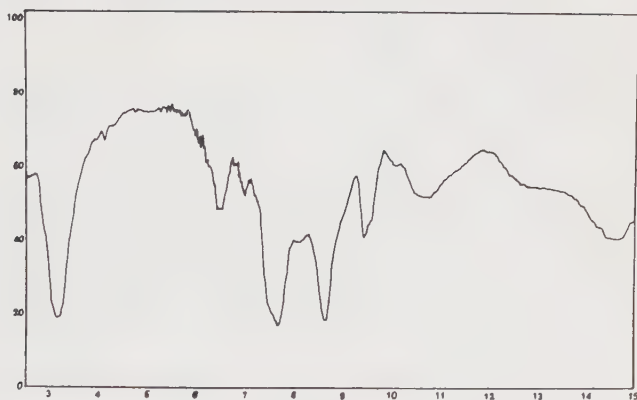
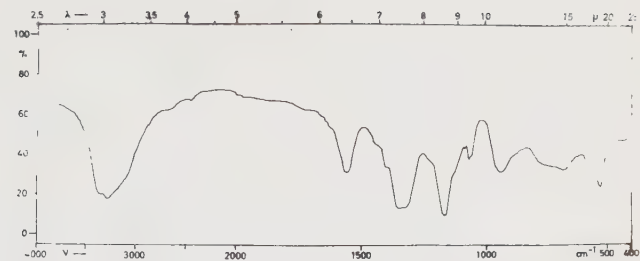
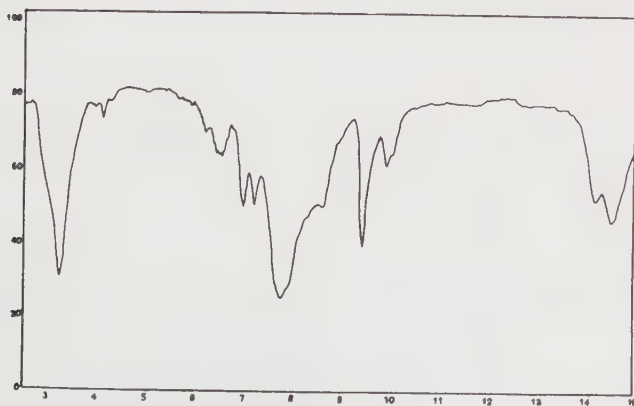


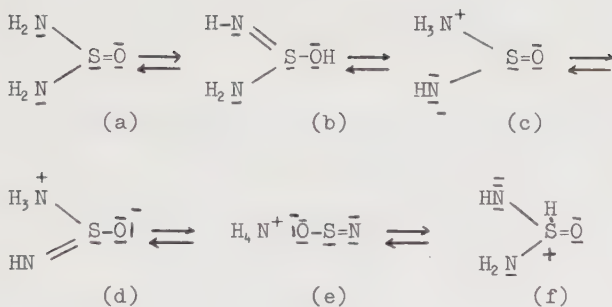
Abb.: 4



Nach Umkristallisation in Aether



Nach Umkristallisation in Aceton



Die Frage, welche dieser Strukturen bevorzugt werden, muß zuerst dahingestellt werden. Anhand der IR- und ^1H -NMR-Daten kann lediglich auf die Existenz mehrerer Isomeren im Gemisch geschlossen werden.

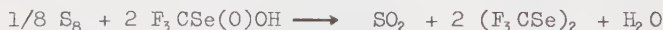
Für das Triplet im ^1H -NMR-Spektrum* können drei mögliche Strukturen (c), (d) und (e) verantwortlich sein.

* An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Dietrich vom Lehrstuhl für Analytische Chemie für die Aufnahmen der ^1H -NMR-Spektren danken.

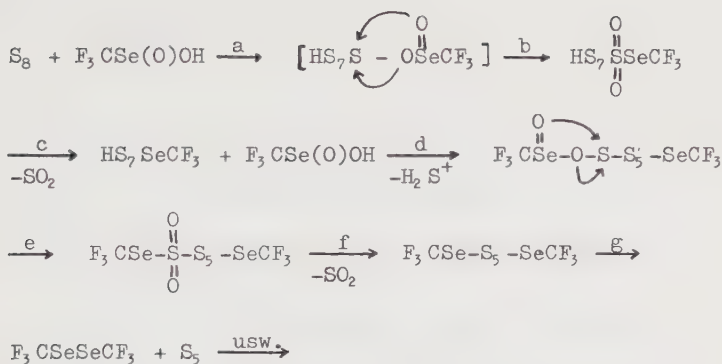
C.1.6. Chemische Eigenschaften der Trifluormethylseleninsäure $F_3CSe(O)OH$

Nachdem, wie im vergangenen Kapitel gezeigt wurde, die Seleninsäure als Nebenprodukt in reiner Form isoliert werden kann, und diese Derivate der schwefligen Säure in Schwefelsäurederivate oxidieren kann, ist es interessant zu wissen, wie die chemischen Eigenschaften bzw. die Anwendbarkeit dieser starken Säure als Oxidationsmittel ist.

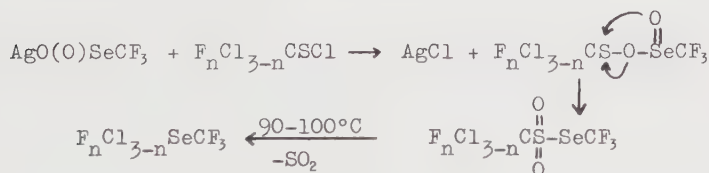
Setzt man $F_3CSe(O)OH$ mit elementarem Schwefel bei ca. $100^\circ C$ um, so erhält man SO_2 , $(F_3CSe)_2$ und H_2O nach



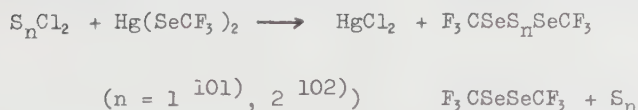
Diese Umsetzung läßt sich durch die Annahme eines nucleophilen Angriffs auf die S-S-Bindungen im S_8 -Ring, wie im Falle des S_8 -Ringabbaus durch CN^- zu SCN^- ⁸¹⁾ erklären:



Der Reaktionsschritt b ("Intramolekulare Redoxreaktion") und c ist bereits und eindeutig durch die Reaktion $\text{AgO}(\text{O})\text{SeCF}_3$ mit Perhalogensulphenylchloriden $\text{F}_n\text{Cl}_{3-n}\text{CSCl}$ ($n = 1$ bis 3) geklärt ⁹⁴⁾:



Die Bildung von $(\text{F}_3\text{CSe})_2$ und S bei dem Reaktionsschritt g kann mit der Reaktion von S_nCl_2 mit $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ verglichen werden:



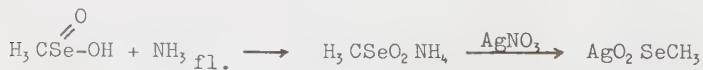
Der Reaktionsschritt h kann eindeutig durch Modellversuche nachgewiesen werden. Erhitzt man langsam ein Gemisch aus H_2S und $\text{F}_3\text{CSe(O)OH}$ im Bombenrohr (mit Teflonventil), so kann man die Oxidation von S^{2-} zu S (Gelbfärbung des Feststoffs) und anschließend zu SO_2 beobachten.

C.1.6.1. Metallierung der Trifluormethylseleninsäure,
Darstellung von Silbertrifluormethylselenit
 AgO(O)SeCF_3 , 13 und Quecksilber-bis(trifluormethylselenit) $\text{Hg}^{\text{r}} \text{O(O)SeCF}_3$, 14

Die Metallierung der aliphatischen Seleninsäuren wurde schon vor 1856 von F. Wöhler und J. Dean ¹⁸⁾ beschrieben. In guten Ausbeuten entsteht Silbermethylselenit aus Ag_2O bzw. Ag_2CO_3 und $\text{H}_3\text{CSeO}_2\text{H}$ nach



Später wurde das Verfahren von Paetzold et. al. ¹⁹⁾ verfeinert. Sie erhielten das Silbersalz in quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von $\text{NH}_4\text{O}_2\text{SeCH}_3$ mit AgNO_3 in wäßriger Lösung nach



Von dem selben Autor wurden auch die entsprechenden Na- und Ka-Salze ²⁰⁾ hergestellt und weitgehend untersucht.

Das Ag-Salz erwies sich als gutes Reagenz zur Einführung der H_3CSeO_2 -Gruppe. Dies gilt vor allem für hydrolyseempfindliche Produkte, da das Ag-Salz rein und wasserfrei hergestellt werden kann.

Somit kann z.B. das äußerst hydrolyseempfindliche

$\text{H}_3\text{CSeO}_2\text{CH}_3$ nach



hergestellt werden.

Von den Salzen der Trifluormethylseleninsäure ist bisher nur das Na-Salz ²¹⁾ ohne Angabe präparativer Details und das Hg-Salz ²³⁾, das durch Oxidation von $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ mit HNO_3 konz. erhalten werden kann, beschrieben worden. Auch hier sind außer der Elementaranalyse keine weiteren Daten bekannt.

Die Versuche von Muth ²⁴⁾, $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ mit H_2O_2 sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer Lösung zu oxidieren, scheiterten. Es entstehen lediglich Zersetzungsprodukte ($\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$, elementares Selen, HgO , elementares Hg).

Schon seit 1958 ist bekannt ^{4,21)}, daß die Trifluor-methylseleninsäure eine starke Säure ist und in wäßriger Lösung ohne Zersetzung dissoziiert gemäß



Außerdem beweisen die NMR-Spektren, daß der Protonenaustausch in $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ sehr rasch verläuft (eine Spinkopplung, $[\text{J}(\text{F}-\text{H})]$, ist im Falle von $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ nicht zu beobachten).

Für $\text{FSe}(\text{O}_2)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ beträgt die Kopplungskonstante $\text{J}(\text{H}-\text{F})$ ($^{19}\text{FSeOCH}$) über 5 Bindungen $0,82 \pm 0,02$ Hz und $\text{J}(^{19}\text{FSeOCH})$ über 4 Bindungen $1,4 \pm 0,02$ Hz ⁴⁶⁾, für $\text{F}_3\text{CSeSCFCl}_2$ $\text{J}(\text{F}-\text{F})$ über 5 Bindungen 7 Hz ⁴⁷⁾, für F_3CSSCH_3 $\text{J}(\text{H}-\text{F})$ ebenfalls über 5 Bindungen 0,6 Hz ⁴⁸⁾.

Dies sind überzeugende Hinweise dafür, daß ohne Protonenaustausch die Spinnkopplung $\text{J}(\text{H}-\text{F})$ über 4 Bindungen in $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ meßtechnisch erfaßbar sein müßte.

Da die Protonenaustauschgeschwindigkeit ein Maß für die Acidität einer Verbindung ist, muß $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ eine starke Säure sein.

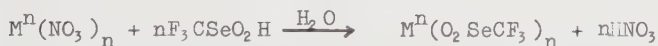
Es ist daher anzunehmen, daß das Proton in Neutralisations-, Gleichgewichts- bzw. Verdrängungsreaktion durch Metalle ersetzt werden kann.

Silber- und Quecksilberderivate wurden aus folgenden Gründen gewählt:

- a) Unter den denkbaren Metallderivaten versprechen solche vom Quecksilber und Silber die ausgeprägteste Hydrolysebeständigkeit.
- b) Ihre Bildung sollte deswegen unter Umständen schon in wäßriger Lösung vonstatten gehen, was den präparativen Aufwand minimalisiert.
- c) Verbindungen von Quecksilber und Silber haben sich häufig als nützliche Synthone zur Einführung der daran gebundenen Liganden in andere Moleküle erwiesen.

Beispiele sind $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und AgSCF_3 ²⁵⁾,
 $\text{Hg}(\text{OSeF}_5)_2$ ²⁶⁾, $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ²⁷⁾, $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ ^{4,5,29)},
 AgSeCF_3 ⁴⁷⁾, Ag- und Hg-"TTP" ^{*30)}.

Die Seleninsäuremetallverbindungen entstehen in guten (bei Ag-Salz) und quantitativen (bei Hg-Salz) Ausbeuten, gemäß:



(M = Ag, Hg)

* "TTP" =



Das Silbersalz zersetzt sich oberhalb 283°C ohne zu schmelzen. Als Zersetzungsprodukte können eindeutig Ag₂O und das Seleninsäureanhydrid identifiziert werden

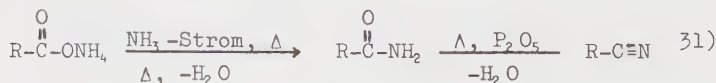


Ein drittes Salz, und zwar das Ammoniumsalz, ist ebenfalls durch Neutralisationsreaktion von NH₃ mit F₃CSe-OH gegen Phenolphthalein als Indikator darstellbar, gemäß



Das Ammoniumsalz 15 soll als Zwischenprodukt zur Darstellung des Säureamids 16 dienen.

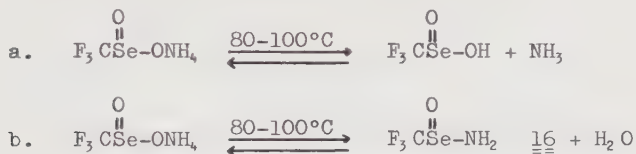
Die Ammoniumsalze der Carbonsäure werden großtechnisch als Zwischenprodukte zur Darstellung von Säureamiden und Nitrilen verwendet, nach



Die Pyrolyse des Ammoniumtrifluormethylselenits bei 80-100°C wurde sofort abgebrochen, da sich NH₃ (nachgewiesen durch IR-Spektrum) bildete.

Pyrolysiert man hingegen im Ammoniakstrom, so kann das gewünschte Produkt quantitativ erhalten werden.

Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß es sich hier um 2 mögliche Reaktionen handelt:



Das Gleichgewicht der ersten Reaktion kann durch Arbeiten im Ammoniakstrom auf die linke Seite verschoben werden.

Eingehende Untersuchungen von Paetzold und Hopf ^{32,22)} über die Amide der selenigen Säure, $(\text{H}_3\text{CNH})_2\text{SeO}$ und $(\text{H}_2\text{CNH})_2\text{SeO}$ haben gezeigt, daß sich die Amide durch sehr starke NH O-Wasserstoffbrücken auszeichnen. Diese sind bedingt durch die große Polarität der Se-O-Bindung.

In $\text{F}_3\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{Se}-\text{NH}_2$ ist eine Zunahme der Se-O-Polarität wegen der elektronziehenden F_3C -Gruppe ("Se wird positiver", stärkere NH O-Wasserstoffbrücken) zu erwarten.

Darauf deutete bereits die sehr geringe Löslichkeit in Äther hin (s. Kapitel E.3.).

Das Amid ist nicht hydrolyseempfindlich und nicht hygroskopisch. Jedoch reagiert es mit Wasser unter Rückbildung des Ammoniumsalzes (s. Gleichung b.). Die Rückbildung wird durch Protonenzugabe (Säure) wesentlich beschleunigt. Dieses Verhalten kann durch ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden, da das Amid im ^1H -NMR ein breites

Singulett und das Ammoniumsalz ein Triplett, das durch Spinkopplung zwischen ^1H - und ^{14}N -Kern verursacht wird, zeigen.

C.1.6.2. Darstellung von N-(Trifluormethylseleninyl)-
schwefeloxidimid $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NSO}$ 17

Den eindeutigen Beweis für den aciden Charakter der $-\text{NH}_2$ -Gruppierung in $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NH}_2$ liefert die Umsetzung von 16 mit SOCl_2 , die quantitativ zu $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NSO}$ 17 führt, nach



17 bildet farblose, nadelförmige Kristalle aus, die in der Schmelze (Smp: $39,5^\circ$) das Licht stark brechen. Sie besitzt bei Raumtemperatur (ca. 23°C) einen Dampfdruck von $0,7 \pm 0,1$ Torr.

Eine "intramolekulare Umlagerung des Sauerstoffs" bzw. "intramolekulare Redoxreaktion", wie im Falle des

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{Se}-\text{OS}-\text{R}'$ Systems ist hier nicht zu beobachten:



D. SPEKTROSKOPISCHER TEIL

Die neu dargestellten Verbindungen werden mit Hilfe der Infrarot-, ^{19}F -Kernresonanz- und Massenspektroskopie untersucht.

Für einige Verbindungen wird die Ramanspektroskopie zur Vervollständigung der Strukturaufklärung zu Hilfe genommen.

Abbildungen der Spektren einschließlich Bandenlagen und Intensitäten sind im experimentellen Teil angegeben.

D.1. Diskussion der Infrarot-Spektren

Die Infrarotspektren der neu dargestellten Verbindungen wurden im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} aufgenommen. Eine Totalzuordnung der Banden kann bei der Komplexität der Moleküle im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Es lassen sich jedoch verschiedene charakteristische Gruppenfrequenzen ermitteln.

D.1.1. Charakteristische Schwingungen der F_3CSe -Gruppe

In Molekülen, in denen mehrere Selenylgruppen vorhanden sind, beeinflussen diese sich nicht gegenseitig, da infolge der großen Massen der Brückenatome $-\text{Se}-\text{N}-\text{Se}-$

diese als "Kopplungsbremse" wirken und Kopplungen der Schwingungen der einzelnen Gruppen praktisch verhindern. Somit ist es möglich, aufgrund der von mehreren Autoren getroffenen Zuordnung die Banden von F_3CSe (11,29,47,93,95) zu deuten.

Die F_3CSe -substituierten Verbindungen weisen im Bereich von $1205-1132\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{as}(CF_3)$] bzw. $1115-1070\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_s(CF_3)$] starke Banden auf. Die $\delta_s(CF_3)$ -Schwingungen liefern mittelstarke Banden zwischen $751-735\text{ cm}^{-1}$. $\delta_{as}(CF_3)$ wird selten beobachtet und tritt als schwache Bande im Bereich von $550-530\text{ cm}^{-1}$ auf.

D.1.2. Charakteristische Schwingungen der F_3CS -Gruppe

Anhand von vielen F_3CS -substituierten Verbindungen erwartet man die $\nu_{as}(CF_3)$ -Banden im Bereich von 1190 bis 1160 cm^{-1} und die $\nu_s(CF_3)$ -Banden zwischen 1180 und 1130 cm^{-1} . Die δ_s -Schwingungen (gekoppelt mit C-S-Valenzschwingung) liefern mittelstarke Banden um 750 cm^{-1} . $\delta_{as}(CF_3)$ wird selten beobachtet und tritt als schwache Bande im Bereich von 570 bis 510 cm^{-1} auf (96-98).

Da die $\nu_{as}(SeCF_3)$ -, $\nu_s(SCF_3)$ -Schwingungen sich in ihrer Lage nicht wesentlich unterscheiden, ist eine gesicherte Zuordnung der Banden bei gleichzeitigem Auftreten der genannten Gruppen innerhalb einer Verbindung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

D.1.3. Charakteristische Schwingungen der NH-Gruppe

Das Selenoamin F_3CSeNH_2 zeigt im Bereich $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ zwei charakteristische Banden. Diese lassen sich ohne Schwierigkeiten aufgrund zahlreicher Untersuchungen ⁹⁹⁾ der asymmetrischen und symmetrischen N-H-Valenzschwingung zuordnen. Bei 1528 cm^{-1} tritt noch eine Absorption von δNH auf.

Die Bis(seleno)-Amine 2 und gemischt substituierten Amine zeigen wie sekundäre Amine ⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾ nur eine NH-Valenzschwingung im Bereich um 3400 cm^{-1} . Eine Deformationsabsorption ist nicht zu beobachten.

Schwieriger ist die Zuordnung der N-H-Schwingung im Seleninylamid - $Se(O)NH_2$, da die stark polare $-Se=O$ -Bindung die Herausbildung starker $NH...O$ -Wasserstoffbrückenbindungen erwarten läßt. Nach Hopf und Paetzold ³³⁾ bilden die Seleninsäureamide die stärksten $NH...O$ -Wasserstoffbrücken, die bisher in der Literatur beschrieben worden sind.

Das Trifluormethylseleninylamid $F_3CSe(O)NH_2$ zeigt anstelle zweier Banden $\nu_{as}(NH)$ und $\nu_s(NH)$ vier breite Banden im Bereich von 2820 bis 3200 cm^{-1} .

Durch den Austausch eines Protons gegen ein Deuteriumatom kann man im IR-Spektrum Kopplungseffekte und Wasserstoffbrückenbindungen erkennen; denn beide Atome sind

endständig und können in guter Näherung als frei von Einwirkungen der Masse des Molekülrestes bezeichnet werden. Die Kraftkonstante und damit die genaue Lage von νNH_2 wird im wesentlichen durch die Elektronegativität des Restes bestimmt und dürfte entsprechend für νND_2 gelten. Wenn die Valenzschwingungen der protonierten und deuterierten Verbindungen miteinander in Relation gesetzt werden, kann man die Größe der Kopplungseffekte und die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in etwa abschätzen.

Die Schwingungsenergie für ein zweiatomiges Molekül ist in erster Näherung nach Hooke gegeben durch:

$$E_{\text{vib}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad ; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

h = Plancksche Konstante; k = Kraftkonstante der Bindung;

n = Schwingungsquantenzahl

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y} = \text{reduzierte Masse}$$

Bei Absorption wird die Schwingungsenergie von $n = 0$ auf $n = 1$ geändert.

$$\Delta E_{\text{vib}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Bohrsche Relation lautet:

$$h\nu' = h \cdot c \cdot \nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν' = Schwingungsfrequenz $\cdot \text{sec}^{-1}$; ν = Schwingungsfrequenz $\cdot \text{cm}^{-1}$

Damit wird für die Wellenzahl, die proportionale zur Energie ist, folgende Gleichung gefunden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Wenn man die Schwingungen der protonierten und der deuterierten Verbindung mit einander ins Verhältnis setzt, erhält man:

$$\frac{\nu_{\text{X-H}}}{\nu_{\text{X-D}}} = \sqrt{\frac{2+2m_{\text{X}}}{2+m_{\text{X}}}}$$

Für m_{X} wird in weiterer Näherung die Masse des Stickstoffatoms angenommen, an das die Protonen gebunden sind. Außerdem wird vernachlässigt, daß $\underline{\underline{\text{Z}}}$ und $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NH}_2$ keine zweiatomigen Moleküle sind. Dies spielt allerdings in diesem Falle nur eine untergeordnete Rolle, weil man davon ausgeht, daß die Frequenz der Schwingung nahezu allein von den beiden in die Rechnung eingehenden Atome abhängt und das Restmolekül nicht starr ist.

$$\frac{\nu_{\text{N-H}}}{\nu_{\text{N-D}}} = \sqrt{\frac{2+2 \cdot 14}{2+14}} = 1,37$$

Die Werte für die NH bzw. $-\text{NH}_2$ und $-\text{ND}$ bzw. ND_2 - Schwingungen werden wie folgt gefunden:

für $(F_3CSe)_2NH$

$$\begin{aligned} \nu_{NH} &= 3402 \text{ cm}^{-1} & \text{Quotient: } 1,356 \\ \nu_{ND} &= 2509 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

für $F_3CSe(O)NH_2$

$$\begin{aligned} H &= 3190 & \text{Quotient: } 1,346 \\ D &= 2370 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= 3040 & \text{Quotient: } 1,299 \\ D &= 2340 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= 2975 & \text{Quotient: } 1,322 \\ D &= 2250 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= 2840 & \text{Quotient: } 1,312 \\ D &= 2165 \end{aligned}$$

Wenn man die gefundenen Relationen von 1,356 [für $(F_3CSe)_2NH$] und 1,346, 1,299, 1,322 [für $F_3CSe(O)NH_2$] mit den berechneten Werten vergleicht, so kann man mit Sicherheit zeigen, daß bei $F_3CSe(O)NH_2$ Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.

Die N-H-Valenzschwingungen können als frei von Kopplungseffekten angesehen werden, da sie bereits bei den leichteren Homologen $(F_3CS)_2NH$ und $F_3CS(=O)NH_2$ auch nicht nachgewiesen werden können (62,100).

D.1.4. Charakteristische Schwingungen der S=O-, SO₂-,
-N=S=O-Gruppe

Die S=O-Schwingungen liegen im Bereich von 1000 - 1330 cm⁻¹ 76), während für die SO₂-Gruppe, mit zwei Absorptionen von $\nu_{as}(SO_2)$ und $\nu_s(SO_2)$, der Bereich 1130-1510 cm⁻¹ typisch ist 77).

Bei aliphatischen und aromatischen N-Sulfinylaminen R-N=S=O liegt die $\nu_s(NSO)$ -Schwingung im Bereich von 1120-1179 cm⁻¹, die $\nu_{as}(NSO)$ -Schwingung zwischen 1238 und 1300 cm⁻¹ 77).

Im F₃CS-N=S=O bzw. F₃CSe-N=S=O tritt die starke $\nu_{as}(NSO)$ -Schwingung bei 1220 cm⁻¹ und die etwas schwächere $\nu_s(NSO)$ -Schwingung bei 1095 58) bzw. 1028 cm⁻¹ auf.

Die beiden ν_s und $\nu_{as}(NSO)$ -Schwingungen werden zusätzlich durch Ramanspektren bestätigt.

Insgesamt ähneln die IR-Spektren der N-Sulfinylamine hinsichtlich ihrer Lagen und Intensitäten sehr dem Spektrum des -SO₂. Aus diesem Grunde wird für die N=S=O-Gruppe eine ähnlich gewinkelte Struktur angenommen 77).

D.1.5. Charakteristische Schwingungen der F_3CS - und F_3CSe -substituierten Harnstoffderivate

F_3CS -Harnstoffderivate des Typs $F_3CSN-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-N-X$ ($X = H, SCF_3$) sind bereits in recht umfangreichen Maße spektroskopisch untersucht worden ¹⁷⁾. Als charakteristische Schwingungen treten die Valenzschwingungen $\nu(NH)$ bzw. νNH_2 im Bereich 3260 cm^{-1} sowie die $\nu(C=O)$ um 1670 cm^{-1} und die $\gamma(NH)$ -Torsionsschwingung um 560 cm^{-1} auf.

Charakteristische Schwingungen der $-Se(O)O$ -Gruppe

In der letzten Zeit sind mehrere IR-spektroskopische Untersuchungen von Derivaten der Seleninylsäure ^{33,103-106)} veröffentlicht worden. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Paetzold et.al. ^{20,21)} über $[F_3CSe(O)O]_2O$ und über $H_3CSe(O)OM$ ($M = Na, K$). Aufgrund dieser großen Anzahl IR-spektroskopischer Daten bereitet es keine Schwierigkeiten, die Banden der Trifluormethylseleninsäurederivate zuzuordnen.

Im $R-Se(O)OM$ ($M = \text{Alkalimetalle}$) liegt die starke $\nu_{as}(SeO_2)$ -Schwingung im Bereich um 750 cm^{-1} , die $\nu_s(SeO_2)$ -Schwingung um 800 cm^{-1} , während für die $R-Se(O)OR$ ($R = CH_3, C_2H_5$) der Bereich der $\nu(SeO)$ -Schwingung bei 850 cm^{-1} und der $\nu(Se-OH)$ -Schwingung bei 680 cm^{-1} typisch ist.

D.1.6. Spektrum des Adduktes von Bis(trifluormethylselenyl)-Aminen mit Trimethylamin $(F_3CSe)_2NH:N(CH_3)_3$

Die Interpretation des IR-Spektrums des Adduktes wird wesentlich erleichtert, wenn man sich das Addukt in die $(F_3CSe)_2N$ -Gruppe einerseits und die Stickstoffbase $(H_3C)_3N$ andererseits zerlegt denkt. Zu beachten sind außerdem noch die Banden, die infolge der Wechselwirkung zwischen dem Selenenylamin-Proton und dem Stickstoff der Base auftreten. Für die Banden der F_3CSe -Gruppe gelten die in D.1.1. besprochenen Ueberlegungen, da diese sich gegenüber den Banden des reinen Bis(trifluorseleno)-amins nicht ändern. Ueberlegt man sich, daß die Adduktbildung durch Protonierung des Stickstoffs im Trimethylamin zustande kommt, so ist es einleuchtend, daß erstens die NH-Valenzschwingung nicht mehr auftreten kann (die schwache Bande bei 3400 cm^{-1} ist auf die $\nu(NH)$ des im Dissoziationsgleichgewicht in geringer Konzentration vorkommende freie Molekül $(F_3CSe)_2NH$ zurückzuführen), daß zweitens Banden der neu gebildeten Gruppierung NH^+ im Spektrum erscheinen müssen, welche gegenüber der $\nu(NH)$ -Schwingung nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Es sind in der letzten Zeit zahlreiche IR-spektroskopische Untersuchungen von substituierten Ammoniumsalzen ^{62,107-113)} veröffentlicht worden. Aufgrund dieser großen Anzahl

IR-spektroskopischer Daten bereitet es keine Schwierigkeiten, die sehr breiten, strukturierten Absorptionsbanden ("Hydrochlorid-Berg") im Bereich $2900-2200\text{ cm}^{-1}$ auf die Protonierung des Trimethylamin-Stickstoffs zurückzuführen; die Verbreiterung der Bande ist durch starke Assoziation verursacht. Die darunter liegende relativ scharfe Bande bei 2775 cm^{-1} kann $\nu^+(\text{NH})$ zugeordnet werden. Die nicht zugeordneten Banden bei 2822 und 2838 cm^{-1} stellen mit Sicherheit Obertöne und Kombinationsschwingungen von $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ dar ^{62,113}).

Es kann zusätzlich noch $\delta^+(\text{NH})$ bei 1446 cm^{-1} beobachtet werden. $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ tritt bei 2990 cm^{-1} auf. Die Bande bei 2960 cm^{-1} kann $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ zugeordnet werden, während die Absorption bei 1475 der asymmetrischen Deformationsschwingung $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ zukommt.

Außerdem wird bei 1260 eine CH_3 -Rocking-Schwingung beobachtet. Die Bande bei 822 kann der ν_{CN} -Schwingung des $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ zugeordnet werden.

Im folgenden werden für die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen Zuordnungen tabellarisch aufgeführt.

Tab. 3: Zuordnungsvorschläge für die Infrarot-Banden der Selenoamide sowie
von $(F_3CSe)_2ND$

$(F_3CSe)_2ND$	F_3CSeNH_2	$F_3CSeNCF_3$	$(F_3CSe)_2NH$	$(F_3CSe)_3N$	Zuordnung
2509 (m) $\nu(ND)$	3448 (m) 3357 (w)	3418 (m)	3398 (m)	-	$\nu(NH)$
	n. b.	1505 (vw)	n. b.		$\delta(NH)$
1160 (vs)	1188 (vs, sh)	1159 (vs)	1159 (vs)	1172 (vs)	$\nu(C-F)$
1100 (vs)	1165 (vs, br)	1101 (vs)	1101 (vs)	1110 (vs)	
1080 (s)	1132 (s)	1080 (s)	1080 (s)	1093 (s)	
1062 (m, sh)	1110 (vs) 1089 (s)	1062 (m, sh)	1062 (m, sh)	1072 (m, sh)	
		848 (w)			$\nu(SN)$
738 (s)	787 (m)	760 (m, sh)			$\delta_S(F_3C)$
717 (m)?		734 (s)?	753 (s) 740 (s)	743 (m)	
	545 (s)				$\nu(N-Se)?$
		478 (m)			$\nu(C-S)$

Tab. 4: Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden der SO, -SO₂ und -NSO-Verbindungen

$[(F_3CSe)_2N]_2SO$	$(F_3CSeN)_2SO_2$ ^H	F ₃ CSeNSO	Zuordnung
-	3250 (s) 3080 (m, sh)	-	ν(NH)
-	1546 (m)	-	δ(NH)
1198 (m, sh)			ν(SO)
	1472 (m) 1380 (m)	1220 (s) 1028 (w)	ν _{as} SO ₂ bzw. NSO ν _s SO ₂ bzw. NSO
1163 (vs) 1147 (vs) 1100 (vs) 1068 (m, sh)	1155 (vs, br) 1100 (s) 1078 (s) 1060 (m, sh)	1178 (vs, br) 1115 (vs) 1090 (vs) 1070 (s, sh)	ν(C-F)
n. b.	910 (m, br)		ν(NS)
738 (m)	738 (m)	740 (s)	δ _s (CF ₃)

Tab.: 5 Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden der Seleninsäurederivate

AgO(O)SeCF_3	$\text{Hg[O(O)SeCF}_3\text{]}_2$	$\text{H}_u\text{NO(O)SeCF}_3$	Zuordnung
		3180 (s, sh) 3130 (s, br)	$\nu(\text{NH}_4^+)$
		1398 (s)	$\delta(\text{NH}_4^+)$
1161 (vs) 1130 (vs)	1182 (vs) 1157 (vs) 1130 (vs)	1143 (vs, br) 1110 (vs)	$\nu(\text{CF}_3)$
		830 (s, br)	$\nu(\text{SeO}_2)$
843 (w, sh) 824 (m)	832 (m) 818 (s)		$\nu_s(\text{SeO}_2)$
778 (s) 728 (vs)	740 (vs) 714 (vs)		$\nu_{as}(\text{SeO}_2)$
verdeckt	verdeckt	723 (w)	$\delta(\text{CF}_3)$

Tab. 6

$F_3 CSe(O)NH_2$	$F_3 CSe(O)ND_2$	$F_3 CSe(O)NSO$	Zuordnung
3190 (m)	2370 (m)		$\nu(NH_2)$, $\nu(NH...O)$
3040 (s, br)	2340 (s)		bzw. $\nu(ND_2)$,
2975 (s, br)	2250 (s, br)		$\nu(ND...O)$
2840 (s, br)	2165 (s)		
1462 (s)			$\delta(NH_2)$
		1223 (s)	$\nu_{as}(NSO)$
		1076 (w, sh)	$\nu_s(NSO)$
1157 (vs)	1160 (vs, br)	1185 (vs)	
1142 (vs, sh)	1123 (vs)	1106 (vs)	$\nu(CF_3)$
1120 (vs)	1115 (vs)		
1060 (m, sh)	1088 (vs)		
838 (vs, sh)	837 (vs, sh)	948 (s)	$\nu(SeO)$
824 (vs, br)	815 (vs)		
725 (w)	722 (w)	736 (m)	$\delta_s(CF_3)$

Tab. 7: Zuordnungsvorschläge für Harnstoffderivate

$\text{F}_3\text{CSeN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{NSCF}_3}$	$\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NSCF}_3$	Zuordnung
3443 (m,sh) 3260 (s)	3252 (s) 3210 (s) 2912 (m)	$\nu(\text{NH})$
1660 (s)	1717 (s)	$\nu(\text{C=O})$
1473 (s)	1544 (s) 1473 (s)	$\delta(\text{NH})$
1177 (s) 1130 (s,br) 1015 (m)	1183 (vs) 1165 (vs) 1140 (vs) 1080 (s) 1020 (s)	$\nu(\text{CF})$
950 (m)	889 (m)	$\nu(\text{S-N})$
753 (m)	754 (m)	$\delta_{\text{S}}(\text{SCF}_3)$
740 (m)		$\delta_{\text{S}}(\text{SeCF}_3)$
660 (m,br)	600 (m,br)	$\gamma(\text{NH})$
n.b.	558 (w)	$\delta_{\text{aS}}(\text{CF}_3)$
463 (m)	464 (m)	$\nu(\text{C-S})$

D.2. Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren

Drei wesentliche Einflüsse bestimmen die chemische Verschiebung in der ^{19}F -NMR-Spektroskopie: Hybridisierung, Ionenanteil und Bindungsverhältnisse. Eine quantitative Erfassung dieser Effekte ist zur Zeit noch nicht möglich; vor allem nicht bei mehratomigen Molekülen, in denen der Substituent über mehrere Bindungen die chemische Verschiebung beeinflusst. Dennoch ist die ^{19}F -NMR-Spektroskopie ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, um, häufig rascher und exakter als durch andere chemische oder physikalische Methoden, Fragen der Konstitution zu klären. Sie liefert schnell und bequem Aussagen über Verunreinigungen durch andere fluorhaltige Substanzen und erlaubt aufgrund der hohen chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten auf Verbindungstypen zu schließen (sofern Vergleichsmöglichkeiten vorliegen).

Beispiele sind die bereits im Kapitel C.1.1. (S. 13) diskutierten ^{19}F -NMR-Verschiebungen der $\text{F}_3\text{CSe-}$ und der $\text{F}_3\text{CS-}$ Amine, deren Interpretation zu Aussagen über den Doppelbindungsanteil in der N-Se- bzw. N-S-Bindung führt.

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen in den ^{19}F -Spektren von $\text{F}_3\text{CSe-}$ Nichtmetallverbindungen, die im Bereich von 23 bis 42 ppm ^{11,47,95)} liegen und die der $\text{F}_3\text{CSe(O) -}$ Verbindungen, die im Bereich um 70 ppm

absorbieren, so stellt man fest, daß die F_3CSe -Amine zwischen den beiden Bereichen (45-48 ppm) liegen. Die Hochfeldverschiebung der $F_3CSe(O)O$ -Verbindungen gegenüber F_3CSe -Nichtmetallverbindungen ist durch die größere Ladungsdichte am Fluor zu erklären. Die Ladungsdichte am Fluor in F_3CSe -Aminen muß also größer sein als die von F_3CSe -Nichtmetallverbindungen. Dies wird auf den Doppelbindungscharakter in der N-Se-Bindung zurückgeführt. Ist der N-Se-Doppelbindungscharakter aufgehoben, wie im Falle von $F_3CSeN(SCF_3)_2$, so liegt die ^{19}F -Verschiebung der F_3CSe -Gruppe im erwarteten Bereich (39,56 ppm).

Nach dieser Theorie ist eine Voraussage der Konstitution von $F_3CSeNSO$ durch folgende Ueberlegung zu machen: Die chemische Verschiebung des $F_3CSeNSO$ liegt im "normalen" Bereich bei 41,5 ppm, was auf die geringe Ueberlappungsmöglichkeit des freien p-Orbitals am Stickstoff und des d-Orbitals am Selen zurückzuführen ist (geringer Doppelbindungscharakter). Das Molekül muß also wie folgt



Eine solche gewinkelte Struktur ist bei $R-N=S=O$ (R = organische Reste) durch andere Methoden nachgewiesen worden ⁷⁷⁾.

Tab. 8 Fluor-chemische Verschiebungen der F_3CSeN -
Derivate (ppm; innerer Standard: C_6F_6 ; Werte
bezogen auf CCl_3F)

Verbindung	$\delta (SeCF_3)$	δSCF_3
$F_3CSeNSO$	41,5	
$(F_3CSeNH)_2SO$	43,4	
$(F_3CSeNH)_2SO_2$	43,0	
$F_3CSe\overset{\overset{H}{ }}{\underset{\underset{O}{ }}{N}}-NSCF_3$	44,1	53,6
$F_3CSeN\overset{\overset{O}{ }}{C}NSeCF_3$	43,6	
$F_3CSeN\overset{\overset{O}{ }}{C}N\overset{\overset{SeCF_3}{ }}{C}=\overset{\overset{O}{ }}{C}NSeCF_3$	41,3	
F_3CSeNH_2	47,4	
$(F_3CSe)_2NH$	46,6	
$(F_3CSe)_3N$	45,44	
$(F_3CSe)_2NSCF_3$	42,96	55,0
$F_3CSe\overset{\overset{H}{ }}{N}NSCF_3$	45,7	56,2
$F_3CSeN(SCF_3)_2$	39,6	54,4 ³⁸⁾
$Hg[N(SeCF_3)_2]_2$	46,2	
$AgN(SeCF_3)_2$	46,3	

Tab. 9: Fluorchemische Verschiebungen der $F_3CSe(O)O-$
Derivate (ppm; innerer Standard: C_6F_6 ; Werte
bezogen auf CCl_3F)

Verbindung	$\delta (CF_3)$
$F_3CSe(O)OH$	$69 \pm 0,3$
$F_3CSe(O)O^-$	$72,5 \pm 0,5$
$F_3CSe(O)NH_2$	$76,7$
$F_3CSe(O)NSO$	$66,95$
$F_3CSe(O)OAg$	$77,41$
$[F_3CSe(O)O]_2Hg$	$76,15$
$F_3CSe(O)ONH_4$	$74,4$

D.3. Diskussion der Massenspektren

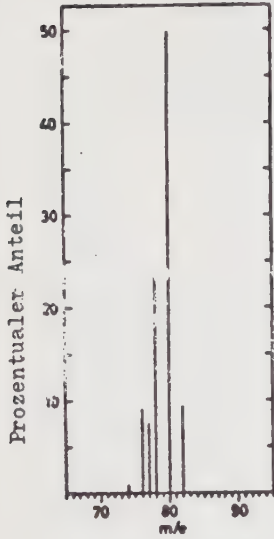
Zur Bestätigung der Konstitutionen der neuen Selenverbindungen wurden neben IR-, Raman- und NMR-Spektren auch die Daten der Massenspektren hinzugezogen. Da Selen sechs natürlich vorkommende Isotope im bestimmten Verhältnis besitzt, ist die Auswertung der Massenspektren relativ einfach. Durch statistische Berechnung nach Kienitz ¹¹⁴⁾ können die Isotopenmuster für Bruchstücke mit mehreren Selenatomen errechnet werden, so daß auch die Identifizierung komplexer Molekülpeaks gelingt.

Am Beispiel des $(F_3CSeNH)_2SO$ im Gemisch mit $(F_3CSeNH)_2SO_2$ ist die Identifizierung durch Massenspektren notwendig, da die Analyse dieses Gemisches durch IR- und NMR-Spektren wenig aussagekräftig ist. So ließen der Molekülpeak von $(F_3CSeNH)_2SO^+ \underline{11}$ (2 Selenatome) und das Ausbleiben des (M^+-O) von reinem $(F_3CSeNH)_2SO_2 \underline{10}$ bereits auf die Existenz dieser Substanz 11 schließen.

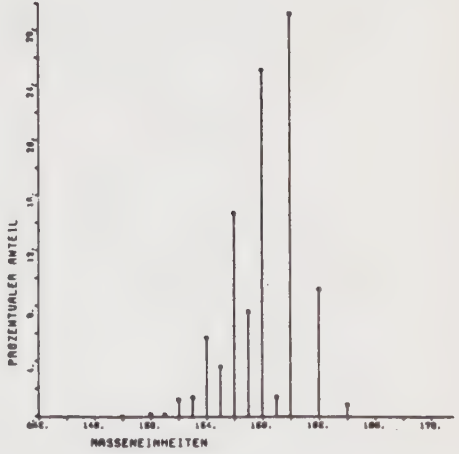
Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Selen-Kombinationen wird in folgenden Abbildungen angegeben.

Isotopenverteilung bei 1 Selenatom

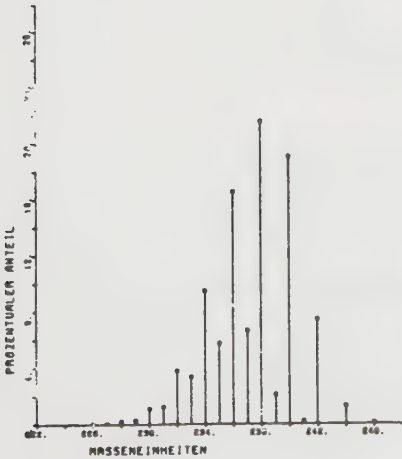
Abb.1



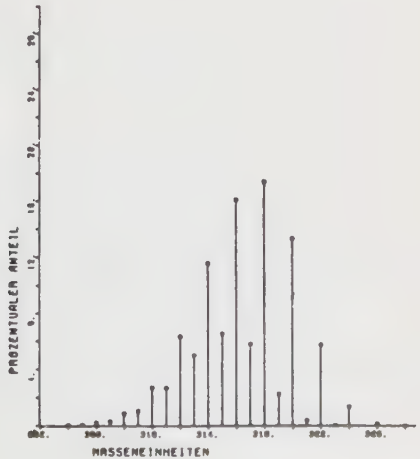
ISOTOPENVERTEILUNG BEI 2 SELENATOMEN



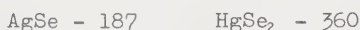
ISOTOPENVERTEILUNG BEI 3 SELENATOMEN



ISOTOPENVERTEILUNG BEI 4 SELENATOMEN



Da in den dargestellten Verbindungen auch die Elemente Ag, Hg isotope Nuklide aufweisen, muß ihr Anteil ebenfalls Berücksichtigung finden. Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Kombinationen wird nach demselben Verfahren berechnet (angegeben ist jeweils nur die Isotopenspitze)



Die Bildung des Diselans durch Rekombinationsreaktionen der F_3CSe -Verbindungen ^{39,93,115}) im Massenspektrometer wurde ebenfalls bei den neu dargestellten Verbindungen beobachtet. Das thermisch instabile $\text{F}_3\text{CSe(O)ONH}_4$ liefert nur das Massenspektrum von $\text{F}_3\text{CSe(O)OH}$.

Das salzartige $\text{F}_3\text{Ce(O)OAg}$ zeigt wie erwartet kein Molekülpeak und erst oberhalb von 250°C das Zersetzungsprodukt $[\text{F}_3\text{CSe(O)}]_2\text{O}$.

Den Massenspektren aller in Tabellen aufgeführten Verbindungen ist der Basispeak F_3C^+ gemeinsam. Die bevorzugte Bildung von F_3C^+ -Ionen ist damit zu erklären, daß F_3C^+ isoelektronisch mit dem außerordentlich stabilen Molekül BF_3 ist.

In der folgenden Tabelle sind die Zuordnungsvorschläge für einige F_3CSe - und $\text{F}_3\text{CSe(O)O}$ -Derivate zusammengefaßt. Bei allen Bruchstücken mit isotopen Nukliden oder deren Kombinationen beschreibt der angegebene m/e Wert jeweils die Isotopenspitze. Die Zahlen in Klammern hinter den Massenzahlen geben die relativen Häufigkeiten der Peaks in Prozenten an.

Tab. 10: Zuordnungsvorschläge für F_3CSeNH_2 1,
 $(F_3CSe)_2NH$ 2, $(F_3CSe)_3N$ 3

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
M^+	165 (86)	311 (52)	459 (17)
M^+-H	164 (32)	310 (19)	-
M^+-CF_3	-	244 (2)	390 (2)
M^+-SeCF_3	-	164 (29)	310 (46)
$F_3CSeSeCF_3^+$	298 (6)	298 (18)	298 (23)
$F_3CSeSeCF_2^+$	279 (1)	279 (3)	279 (5)
$F_3CSeNSe^+$	-	243 (12)	243 (21)
F_3CSeSe^+	229 (3)	229 (10)	229 (21)
NSe_2^+	-	-	174 (42)
Se_2^+	160 (2)	160 (9)	160 (17)
F_3CSe^+	149 (21)	149 (12)	149 (12)
F_2CSe^+	130 (12)	130 (6)	130 (9)
$FCSe^+$	-	111 (5)	111 (2)
H_2NSe^+	96 (80)	-	-
$HNSe^+$	95 (48)	95 (48)	-
NSe^+	-	-	94 (46)
CSe^+	-	92 (10)	92 (10)
Se^+	80 (19)	80 (12)	80 (18)
F_3C^+	69 (100)	69 (100)	69 (100)
F_2C^+	50 (8)	50 (35)	50 (21)

Tab. 11: Zuordnungsvorschläge für $P(\text{SeCF}_3)_3$,
 $P_2(\text{SeCF}_3)_4$, $\text{As}(\text{SeCF}_3)_3$

	$P(\text{SeCF}_3)_3$	$P_2(\text{SeCF}_3)_4$	$\text{As}(\text{SeCF}_3)_3$
M^+	475 (5)	658 (8)	520 (6)
$M^+-\text{CF}_3$	406 (3)	-	451 (9)
$M^+-\text{SeCF}_3$	329 (60)	508 (34)	373 (40)
$M^+-2 \text{ CF}_3$	-	-	382 (10)
$M^+-3 \text{ F}_3\text{C}$	-	-	313 (11)
$M^+-\text{F}_3\text{CSeCF}_3^+$	-	-	304 (30)
$M^+-\text{PSeCF}_3^+$	-	475 (12)	-
$(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{PF}^+$	-	348 (10)	-
$(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{P}^+$	329 (60)	329 (80)	-
$\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$	298 (42)	298 (30)	298 (11)
$\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$	279 (32)	279 (16)	279 (6)
F_3CSeSe^+	229 (15)	229 (16)	229 (8)
AsSe_2	-	-	235 (27)
$\text{F}_3\text{CSePCF}_3^+$	211 (21)	211 (25)	-
F_3CSePF^+	199 (22)	199 (21)	-
AsSeF^+	-	-	175 (13)
Se_2^+	160 (28)	160 (20)	160 (8)
AsSe^+	-	-	155 (100)
F_3CSe^+	149 (51)	149 (36)	149 (11)
F_2CSe^+	130 (21)	130 (28)	130 (15)
FCSe^+	111 (18)	111 (23)	111 (35)

Fortsetzung Tab. 11

	$P(\text{SeCF}_3)$	$P_2(\text{SeCF}_3)_4$	$As(\text{SeCF}_3)_3$
CSe^+	92 (24)	92 (12)	92 (8)
Se^+	80 (53)	80 (9)	80 (20)
As^+	-	-	75 (17)
F_3C^+	69 (100)	69 (100)	69 (90)
F_2C^+	50 (60)	50 (43)	69 (4)

Tab. 12: Zuordnungsvorschläge für F_3CSeNSO , $\text{F}_3\text{CSeNSCF}_3$,
 $(\text{F}_3\text{CSeN})_2\text{SO}_2$, $\text{F}_3\text{CSeN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NSCF}_3$, $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{SCF}_3$,
 $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{NSO}$, $[\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{O}]_2\text{Hg}$

F_3CSeNSO

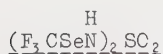
m/e (%)	298 (2)	229 (3)	211 (8)	160 (5)	149 (6)
Bruchstück	$\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$	F_3CSeSe^+	M^+	Se_2^+	F_3CSe^+
142 (8)	120 (16)	94 (21)	80 (16)	69 (100)	50 (9)
SeNSO^+	SeNS^+	SeN^+	Se^+	F_3C^+	F_2C^+
48 (20)	46 (55)				
SO	SN				



m/e (%)	265 (17)	196 (6)	164 (7)	141 (4)	130 (3)
Bruchstück	M^+	$\text{M}^+ - \text{CF}_3$	F_3CSeNH^+	F_3CSe^+	F_2CSe^+

116 (32)	112 (6)	101 (2)	95 (11)	82 (6)	80 (8)
F_3CSNH^+	SeS^+	F_3CS^+	SeNH^+	F_2CS^+	Se^+

69 (100)	63 (4)	47 (97)	46 (41)
F_3C^+	FCS^+	SNH^+	SN^+

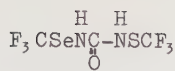


m/e (%)	392 (35)	323 (7)	312 (5)	298 (8)
Bruchstück	M^+	$\text{M}^+ - \text{CF}_3$	$\text{N}(\text{SeCF}_3)_2^+$	$\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$

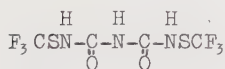
244 (30)	229 (9)	165 (93)	149 (16)	130 (32)
$\text{F}_3\text{CSeNS}(\text{O}_2^+)\text{NH}$ H	F_3CSeSe^+	$\text{F}_3\text{CSeNH}_2^+$	F_3CSe^+	F_2CSe^+

111 (8)	95 (67)	80 (45)	69 (100)	66 (23)	64 (20)
FCS^+	SeNH^+	Se^+	F_3C^+	$\text{SO}_2\text{H}_2^+(?)$	SO_2^+

48 (15)	46 (17)
SO^+	SN^+



m/e (%)	308 (2)	289 (1)	288 (1)	192 (4)		
Bruchstück	M ⁺	M ⁺ -F	M ⁺ -HF	F ₃ CSNC(O) ⁺ _H		
149 (11)	130 (4)	117 (100)	116 (10)	101 (4)	96 (10)	
F ₃ CSe ⁺	F ₂ CSe ⁺	F ₃ CSNH ₂ ⁺	F ₃ CSNH ⁺	F ₃ CS ⁺	SeNH ₂ ⁺	
95 (9)	82 (2)	80 (18)	69 (92)	66 (6)	63 (2)	50 (3)
SeNH ⁺	F ₂ CS ⁺	Se ⁺	F ₃ C ⁺	?	?	F ₂ C
48 (15)	47 (14)	46 (10)	4 (11)			
SNH ₂ ⁺	SNH ⁺	SN	CS ⁺			



m/e (%)	303 (14)	181 (3)	160 (5)	144 (10)		
Bruchstück	M ⁺	?	F ₃ CSNC(O)NH ₂ ⁺ _H	F ₃ CSNC(O) ⁺ _H		
143 (5)	141 (10)	124 (25)	117 (96)	116 (17)	101 (7)	
F ₃ CSNCO ⁺	F ₂ CSNC(O)NH ₂ ⁺ _H	F ₂ CSNCO ⁺	F ₃ CSNH ₂ ⁺	F ₃ CSNH ⁺	F ₃ CS ⁺	
98 (7)	96 (10)	87 (8)	82 (7)	70 (17)	69 (90)	66 (8)
F ₂ CSNH ₂ ⁺	F ₂ CSN ⁺	?	F ₂ CS ⁺	SF ₂ ⁺	F ₃ C ⁺	?
63 (7)	50 (10)	48 (58)	47 (63)	46 (32)	44 (100)	
?	F ₂ C ⁺	SNH ₂ ⁺	SNH ⁺	SN ⁺	SC ⁺	

F₃CSe(O)NH₂

m/e (%)	298 (1)	279 (1,5)	229 (1,5)	181 (1)
---------	---------	-----------	-----------	---------

Bruchstück	F ₃ CSeSeCF ₃ ⁺	F ₃ CSeSeCF ₂ ⁺	F ₃ CSeSe ⁺	M ⁺
------------	--	--	-----------------------------------	----------------

180 (1,5)	166 (7)	165 (8)	156 (2)	149 (4)	143 (5)
-----------	---------	---------	---------	---------	---------

M ⁺ -H	F ₃ CSeOH ⁺	F ₃ CSe(O) ⁺	F ₂ CSe(O) ⁺	F ₃ CSe ⁺	?
-------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	---

130 (8)	113 (24)	112 (17)	96 (34)	94 (20)	80 (10)
---------	----------	----------	---------	---------	---------

F ₂ CSe ⁺	Se(O)OH ⁺	Se(O)NH ₂ ⁺	SeNH ₂ ⁺	SeN ⁺	Se ⁺
		und Se(O)O ⁺	und SeO ⁺		

69 (100)	50 (11)
----------	---------

F ₃ C ⁺	F ₂ C ⁺
-------------------------------	-------------------------------

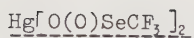
F₃CSe(O)NSO

m/e (%)	227 (2)	208 (3)	181 (9)	179 (5)
---------	---------	---------	---------	---------

Bruchstück	M ⁺	M ⁺ -F	F ₃ CSe(O)O ⁺	F ₃ CSe(O)N ⁺
------------	----------------	-------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

165 (5)	149 (15)	96 (11)	80 (18)	69 (100)	50 (9)
---------	----------	---------	---------	----------	--------

F ₃ CSe(O) ⁺	F ₃ CSe ⁺	SeO ⁺	Se ⁺	F ₃ C ⁺	F ₂ C ⁺
------------------------------------	---------------------------------	------------------	-----------------	-------------------------------	-------------------------------



m/e (%)	493 (18)	424 (4)	314 (212)	202 (21)
---------	----------	---------	-----------	----------

Bruchstück	M ⁺ -CF ₃ ⁺	M ⁺ -2 CF ₃ ⁺	HgO(O)Se ⁺	Hg ⁺
------------	--	--	-----------------------	-----------------

165 (9)	149 (7)	130 (8)	112 (11)	96 (22)	80(9)
---------	---------	---------	----------	---------	-------

F ₃ CSe(O) ⁺	F ₃ CSe ⁺	F ₂ CSe ⁺	SeO ₂ ⁺	SeO ⁺	Se ⁺
------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	------------------	-----------------

69 (100)	50 (6)
----------	--------

F ₃ C ⁺	F ₂ C ⁺
-------------------------------	-------------------------------

E. EXPERIMENTELLER TEIL

E.1. Analysenmethode

Quantitative Analysen (Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Chlorbestimmungen) sind im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.

Infrarotspektren fester Substanzen wurden als KBr-Preßlinge oder als Nujol- bzw. Kel.F-Verreibungen zwischen KBr-Platten, die der flüssigen Verbindungen als Kapillarschicht zwischen KBr-Platten und die der gasförmigen in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 aufgenommen.

¹⁹F-NMR-Spektren sind mit einem Bruker HX-60/5-Spektrometer angefertigt worden. Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders vermerkt, bei 20°C an etwa 80%igen Lösungen. Die Werte der chemischen Verschiebungen, gemessen gegen die inneren Standards C_6F_6 (umgerechnet auf Cl_3CF als Bezugssubstanz) sind in ppm angegeben; dabei bedeutet (s) = Singulett, (d) = Dublett, (tr) = Triplet, (q) = Quadruplett und (h) = Heptett.

Massenspektroskopische Untersuchungen sind mit einem Varian MAT-Spektrometer, Modell CH-5, ausgeführt worden. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 μ A.

Die Ramanspektren sind mit einem Cary Modell 82 Ramanspektrometer mit Argon-Ionenlaser mit einer Emissionslinie von 514,5 nm und 650 mW aufgezeichnet worden.

E.2. Ausgangsverbindungen

Bis(trifluormethylseleno)quecksilber (II)

a) Silbertrifluoracetat

Reines Ag_2CO_3 wird hergestellt, indem man zu einer AgNO_3 -Lösung die stöchiometrische Menge Na_2CO_3 zugibt. Der mit Wasser nitratfrei gewaschene Niederschlag wird im Molverhältnis 1 : 1 mit Trifluoressigsäure zu AgOOCCH_3 umgesetzt. Bei einem einmolaren Ansatz löst man dabei die Trifluoressigsäure in 2 l Wasser und fügt portionsweise Ag_2CO_3 zu. Nach der vollständigen Zugabe entfernt man das Wasser an einem Rotationsverdampfer. Anschließend trocknet man im Vakuum über Phosphorpentoxid. Ausbeute: nahezu quantitativ.

b) Bis(trifluormethyl)diselan

In einer typischen Reaktion werden 8 g Silbertrifluoracetat und 8 g Selen gut gemischt, in eine Glasbombe (200 ml) gefüllt und diese im Vakuum abgeschmolzen. Nun läßt man 8 Std. bei 250°C reagieren. Anschließend fraktioniert man die flüchtigen Bestandteile durch drei Fallen. Falle 1 bzw. 2 wird auf -100°C, Falle 3 auf -196°C gekühlt. Man trennt so das entstandene Kohlendioxid und geringe Mengen Bis(trifluormethyl)monoselan von Diselan ab.

c) Der Inhalt von Falle 1 und 2 wird jetzt im Vakuum in eine Teflonbombe destilliert, in der sich ca. 80 g Quecksilber befinden. Nach 24 Std. intensiven Schüttelns entfernt man die flüchtigen Substanzen (hauptsächlich F_3CSeCF_3) im Vakuum, dekantiert überschüssiges Quecksilber und nimmt den verbleibenden Feststoff in Aether auf. Das kolloidale Quecksilber wird durch Filtrieren abgetrennt. Der im Vakuum vom Aether befreite hellgelbe kristalline Feststoff ist reines Bis(trifluormethylseleno)quecksilber(II).

Ausbeute: 3,6 g (40%) bez. auf $F_3CCOOAg$

Smp. 51°C ^{19}F -NMR: 17,03 ppm

Trifluormethylselenylbromid und Trifluormethylselenylchlorid

9,6 g (120 mmol) Brom bzw. 4,26 g Chlor werden im Vakuum auf 15 g (30 mmol) gepulvertes $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$, das in einer Falle vorgelegt wird, kondensiert. Man läßt langsam von -60°C auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird die rot gefärbte Flüssigkeit von dem weißen Feststoff (HgBr_2 bzw. HgCl_2) im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: quantitativ.

Trifluormethylseleninsäure

a) Bis(trifluormethyl)diselan

10,15 g (40 mmol) J_2 werden im Vakuum auf 20 g (40 mmol) gepulvertes $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$, das in einem Glasbombenrohr mit Teflonventil vorgelegt wird, kondensiert.

Man läßt bei 50°C 24 h reagieren. Anschließend wird die gelbe Flüssigkeit von dem roten Feststoff (HgJ_2) im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: quantitativ

b.) zu 12 g (40 mmol) $(\text{F}_3\text{CSe})_2$, das in einem Glasbombenrohr mit Teflonventil vorgelegt wird, werden 50 ml HNO_3 , konz. gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit einer

Schüttelmaschine 12 h geschüttelt. Die flüchtigen Produkte werden mittels Rotationsverdampfer im Vakuum (10 Torr) abdestilliert. Anschließend wird der verbleibende Feststoff im Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Smp. $118^{+1} \text{ } ^\circ\text{C}$; weißer Feststoff, nach Sublimation weiße, nadlige Kristalle

^{19}F -NMR: $69^{+0,3}$ ppm (s), 20%-ige Lösung in Aethanol

Löslichkeit: gut löslich in: H_2O , Aceton, Aether,
Alkohol und polaren organischen
Lösungsmitteln

schlecht löslich in: Benzol, n-Alkanen

Trifluormethylsulfenylchlorid F_3CSCl wurde nach Tullock und Coffman ¹¹⁷⁾ durch Erhitzen von Trichlormethylsulfenylchlorid und Natriumfluorid in Tetramethylsulfan dargestellt.

Trifluormethylmercaptoamin F_3CSNH_2

56,2 g (3,31 mol) NH_3 und 41,8 g (0,31 mol) F_3CSCl werden in einem 300 ml-Stahlautoklav bei -196°C zusammenkondensiert. Nach dem Auftauen des Autoklav wird dieser 12 h bei Raumtemperatur geschlossen gehalten.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden anschließend abdestilliert und dabei gleichzeitig durch fraktionierte Vakuumkondensation durch eine Serie von Fallen vorge-trennt. Das F_3CSNH_2 (34,3 g), das noch durch NH_3 ver-unreinigt ist, sammelt sich in der auf $-85^\circ C$ gekühlten Falle. Nachdem es ein weiteres Mal fraktioniert wurde, wird es auf 15 g trockenes $CaCl_2$ aufkondensiert. Nach 3 Tagen ist das restliche NH_3 gebunden.

Ausbeute: 28,6 g (80%)

Trifluormethylmercaptoisocyanat 118)

In einem 200 ml-Glasbombenrohr mit Teflonventil werden zu 40 g (28,6 mmol) $AgOCN$ 14 g (10,24 mmol) F_3CSCl im Vakuum aufkondensiert. Man läßt langsam auf $0^\circ C$ auf-wärmen. Die Reaktion tritt unter leichter Erwärmung ein und ist nach 1 h beendet, erkennbar an der Farbänderung von gelb nach farblos. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) fraktioniert. Die erste Falle ($-20^\circ C$) enthält $(F_3CS)_2NC(O)NCO$ und die zweite ($-196^\circ C$) das F_3CSNCO . Zur weiteren Reinigung kann das Produkt unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Mikro-destillationsapparatur destilliert werden.

Ausbeute: 75-100% d.Th.

Trifluormethylmercaptoharnstoff $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$

5 g (34,9 mmol) F_3CSNCO und 0,17 g NH_3 (41,2 mmol) werden in einem Glasbombenrohr bei -196°C zusammenkondensiert. Die Reaktion bei -30°C ist nach ca. 1 h beendet. Das überschüssige NH_3 kann im Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) abdestilliert werden.

Ausbeute: quantitativ

Herrn J. Lügger danke ich für mannigfache technische Unterstützung.

E.3. Beschreibung der Versuche

Darstellung von F_3CSeNH_2

6,8 g (29,68 mmol) F_3CSeBr und 1,5 g (88,23 mmol) NH_3 werden in einem Glasbombenrohr mit Teflonventil zusammenkondensiert. Unter mehrmaligem Schütteln läßt man bei $0^\circ C$ reagieren, bis die rote Farbe verschwindet.

Während der fraktionierten Kondensation i.Vak.

($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) sammelt sich F_3CSeNH_2 zusammen mit geringen Mengen $F_3CSeSeCF_3$, $(F_3CSe)_2NH$ und NH_3 in einer auf $-75^\circ C$ gekühlten Falle. Die Reinigung dieser Fraktion erfolgt mittels Codestillation (pro Ansatz ca. 1 g Rohprodukt!).

Gesamtausbeute an F_3CSeNH_2 : 1,1 g (22,5%)

Smp. -57 bis $-56,2^\circ C$, Erstarrungspunkt $-58,1^\circ C$

Sdp. $62,4^\circ C$ extrapoliert aus $\log p(\text{Torr}) = 8,632 - 1932/T$

Dampfdrucke:

Torr	0,85	2,71	4,79	6,62	10,1	12,9	25,6
------	------	------	------	------	------	------	------

$^\circ C$	-51,1	-57,1	-29,7	-26,4	-19,8	-16,4	-11,1
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

	32,6	38,2
--	------	------

	2,6	0,5
--	-----	-----

$\Delta H_v = -8845 \text{ cal/mol}$; Trouton-Konstante: $26,35 \text{ cal/mol K}$

$\text{CH}_2\text{F}_3\text{NSe}$ (163,97). Von der zersetzlichen Verbindung konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

^{19}F -NMR: 47,4 ppm (s)

IR-Spektrum (g, 5 Torr) (siehe S. 18): 3448 (m), 3357 (w), 1528 (w), 1260 (w), 1158 (vs), 1128 (vs), 737 (m), 545 (s) cm^{-1} .

Massenspektrum:

m/e, Bruchstücke (relative Häufigkeit in %):

165, M^+ (86); 164, M^+-H (32); 149, F_3CSe^+ (21); 130, F_2CSe (12); 96, H_2NSe^+ (80); 95, HNSe^+ (48); 92, CSe^+ (-); 80, Se^+ (19); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (8).

Darstellung von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$

Wie oben angegeben, werden 9,37 g (40 mmol) F_3CSeBr mit 1,05 g (60 mmol) NH_3 bei -20°C (6 h wiederholt schütteln) umgesetzt. Mehrmalige fraktionierte Kondensation i.Vak. ($2 \cdot 10^{-3}$ Torr) führt zu $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$, das in einer auf -60°C gekühlten Falle zurückgehalten wird.

Ausbeute: 3,9 g (61% d.Th.)

Smp. -33^{+1}C ; Sdp. $108,5^\circ\text{C}$, extrapoliert aus $\log p(\text{Torr}) = 8,51-2150/T$

Dampfdruck:

Torr 0,184 0,621 0,852 0,95 1,12 1,99

°C -42,4 -25,4 -23 -21,1 -18,4 -11,1

2,44 3,34 4,59 7,7 10,1 11,2 15,9

-7,8 -4,2 1,3 6,83 13,6 15,3 21,7

$\Delta H_v = -9837,7$ cal/mol; Trouton-Konstante = 25,8 cal/mol K

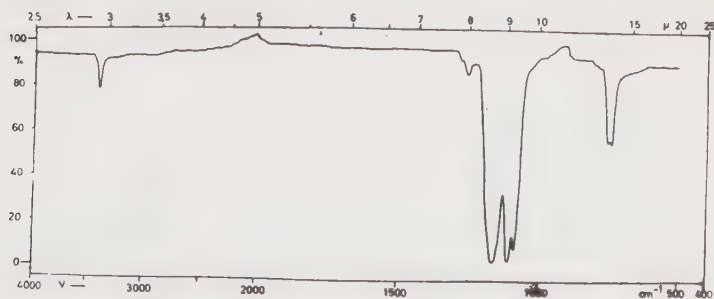
$C_2HF_6NSe_2$ (310,9)

Ber.: C 7,73 N 4,51 H 0,32

Gef.: C 8,20 N 4,59 H 0,33

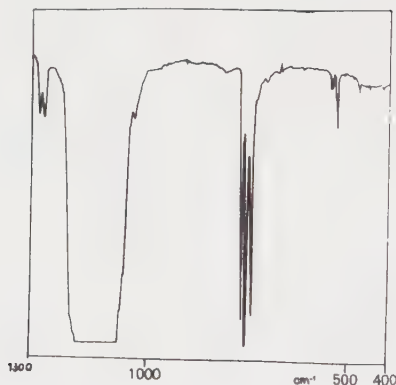
^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 46,6$ ppm (s); 1H -NMR: $\delta(NH) = 5,1$ ppm (s)

IR-Spektrum (gasf., 7 Torr, ca. 50°C):



3398 (m), 1251 (w), 1149 (vs), 1101 (vs), 1080 (s),
753 (s), 740 (s) cm^{-1} .

(f, -196°C): ab 1300 cm^{-1}



1282 (w), 1269 (w), 1200-1050 (vs), 1034 (m), 767 (s),
755 (s), 740 (s), 532 (w), 528 (w) cm^{-1}

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

311, M^+ (52); 310, M^+-H (19); 298, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (18);
279, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$ (3); 244, $\text{M}^+-\text{F}_3\text{C}$ (2); 243, $\text{M}^+-\text{F}_3\text{CH}$
(12); 229, F_3CSeSe^+ (10); 164, M^+-SeCF_3 (29); 160, Se_2^+ .
(9); 149, F_3CSe^+ (12); 130, F_2CSe^+ (6), 111, FCSe (5);
95, HNSe^+ (48); 92, CSe^+ (10); 80, Se^+ (12); 69, F_3C^+
(100); 50, F_2C^+ (35).

Darstellung von $(F_3CSe)_2ND$

4 g (12,86 mmol) $(F_3CSe)_2NH$ werden in einem 50 ml-Rundkolben mit 3 ml D_2O versetzt und auf der Schüttelmaschine 24 h geschüttelt.

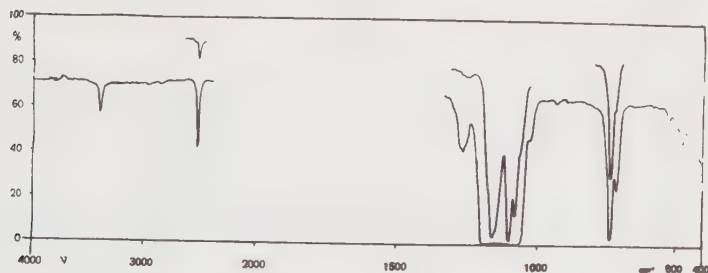
Die schwerere flüssige Phase $[(F_3CSe)_2ND$ und $(F_3CSe)_2NH]$ wird von H_2O mit einem Scheidetrichter abgetrennt, über Na_2SO_4 24 h getrocknet und anschließend i.Vak.

$(5 \cdot 10^{-3}$ Torr) abdestilliert.

Ausbeute: 3,8 g

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 46,6$ ppm (s)

IR-Spektrum:



2509 (m), 1160 (vs), 1100 (vs), 1080 (s), 1062 (m, sh),
738 (s), 717 (m) cm^{-1} .

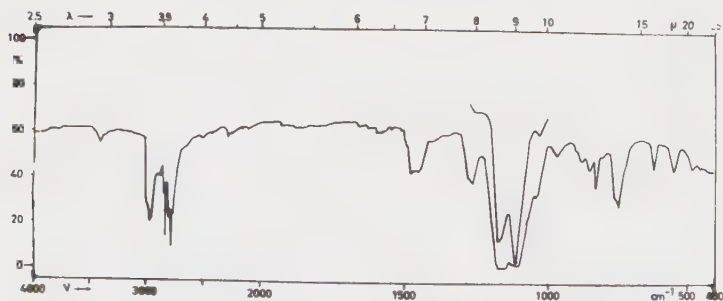
Darstellung von $(F_3CSe)_2NH:N(CH_3)_3$

4 g (12,86 mmol) $(F_3CSe)_2NH$ und 2 g (33,9 mmol) $N(CH_3)_3$ werden i. Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) in einem Glasbombenrohr mit Teflonventil zusammenkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das überschüssige $N(CH_3)_3$ i. Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) bei $-40^\circ C$ abdestilliert.

Ausbeute: 4,7 g (98% d.Th.), Smp. $-72^\circ C$

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 46,9$ ppm (s); 1H -NMR: $\delta(NH) = 7,73$ ppm (s); $\delta[N(CH_3)_3] = 2,35$ ppm (s).

IR-Spektrum:



3400 (w), 300-2700 (s,br), [2990 (s,sh), 2960 (s), 2845 (m), 2833 (m), 2838 (m), 2822 (s), 2790 (s), 2775 (s), 2752 (s)], 2290 (w), 1475 (m), 1455 (m), 1446 (m), 1440 (m,sh), 1260 (m), 1170 (vs), 1156 (vs), 1110 (vs), 1025 (s), 962 (w), 873 (w), 822 (m), 752 (m), 740 (m), 615 (m), 544 (m), 480 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $N(\text{SeCF}_3)_3$

In einem Glasbombenrohr mit Teflonventil werden 9 g (39,4 mmol) F_3CSeBr mit 0,9 g (52,6 mmol) NH_3 bei -10°C (2 bis 3 h) unter mehrmaligem Schütteln umgesetzt. Die i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) flüchtigen Produkte werden in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert und durch mehrfache fraktionierte Kondensation aufgetrennt. Bei -30°C wird $(\text{F}_3\text{CSe})_3\text{N}$ i.Vak. zurückgehalten. Die Substanz soll bei $<0^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden, da sie sich bei Raumtemperatur langsam in $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ und N_2 zersetzt.

Ausbeute: 1.8 g (30% d.Th.)

Smp. $-41 \pm 0,5^\circ\text{C}$; Sdp. $129,3^\circ\text{C}$, extrapoliert aus $\log p(\text{Torr}) = 8,11 - 2105/T$.

Dampfdruck:

Torr	0,33	0,52	0,97	1,20	1,97	2,85	4,05
$^\circ\text{C}$	-30,7	-23	-15,5	-12	-5,1	1,5	5,7
	5,55	6,8	9,05	13,0			
	10,3	14,6	20	28,9			

$\Delta H_v = -9631,8 \text{ cal/mol}$; Trouton-Konstante $23,93 \text{ cal/mol K}$

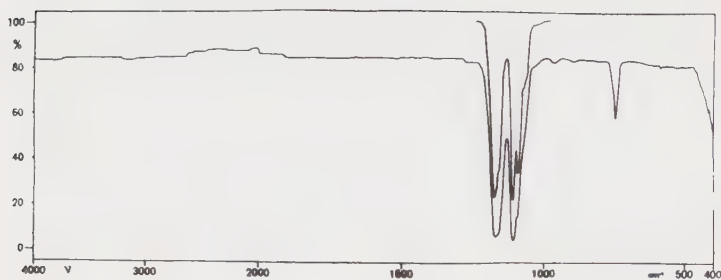
$\text{C}_3\text{F}_9\text{Se}_3\text{N}$ (457,9)

Ber.: C 7,87 N 3,06

Gef.: C 8,28 N 3,15

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 45,44 \text{ ppm (s)}$; ^{77}Se -NMR: $415,3 \text{ ppm}$

IR-Spektrum:



1270 (w), 1172 (vs), 1110 (vs), 1093 (s), 1072 (s, sh),
743 (m) cm^{-1}

Massenspektrum:

m/e , Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

459, M^+ (17); 390, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (2); 310, $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ (46); 298, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (23); 279, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$ (5); 243, $\text{F}_3\text{CSeNSe}^+$ (21); 229, F_3CSeSe^+ (21); 174, NSe_2^+ (42); 160, Se_2^+ (17); 149, F_3CSe^+ (12); 130, F_2CSe (9); 111, FCSe^+ (2); 94, NSe^+ (46); 92, CSe^+ (10); 80, Se^+ (18); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (21).

Darstellung von $P(\text{SeCF}_3)_3$

3 g (11,08 mmol) PBr_3 werden i.Vak. auf 10 g (20 mmol) gepulvertes $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$, das in einer Falle vorgelegt wird, kondensiert. Man läßt nun im Dunkeln 5-6 h bei 0°C reagieren, schüttelt aber zwischenzeitlich das Gemisch einige Male auf.

Danach destilliert man die flüchtigen Produkte aus dem Eisbad in eine zweite Falle, in der sich weitere 5 g $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ befinden. Der Destillationsvorgang nimmt zur völligen Gewinnung der Phosphorprodukte ca. 4 h in Anspruch. Gegen Ende klopft man mit einem Holzstab gegen die Glaswandungen der Falle, um den geklumpten Feststoff aufzulockern.

Zur Weiterreaktion hält man die Produktfalle für weitere 2-3 h auf 0°C . Anschließend werden die Phosphorprodukte erneut auf 5 g $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ kondensiert. Nach 2-3 stündiger Reaktion im Eisbad werden schließlich die Produkte i.Vak. fraktioniert kondensiert, wobei in der auf -30°C gekühlten Falle reines $P(\text{SeCF}_3)_3$ als gelbe, hochsiedende, thermisch instabile Flüssigkeit zurückbleibt.

Während der einzelnen Reaktionsschritte soll die Temperatur möglichst 0°C nicht überschreiten. Ebenfalls ist starke Lichteinwirkung zu vermeiden.

Ausbeute an $P(\text{SeCF}_3)_3$: 4,9 g (93% d.Th.)

oder

In einem 250 ml Dreihalskolben (ausgestattet mit Tropftrichter und Magnetprüher) wird zu 15 g (30 mmol) $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ in 10 ml CS_2 , eine Lösung von 2,73 g (5,5 mmol) PBr_3 in 20 ml CS_2 langsam zuge-
tropft. Ein schnell auftretender Niederschlag (HgJ_2 , F_3CSeHgJ) zeigt die einsetzende Reaktion an, die nach 1,5 h beendet ist. Der Niederschlag (HgJ_2 , F_3CSeHgJ) wird bei -10°C unter Luftausschluß ab-
filtriert. Das Filtrat wird i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) fraktioniert kondensiert, wobei in der auf -30°C gekühlten Falle reines $\text{P}(\text{SeCF}_3)_3$ zurückbleibt, während Lösungsmittel und $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ bei -196°C festgehalten werden.

Ausbeute: 2 g (79% d.Th.)

Smp. -55 bis -54°C

Dampfdruck:

Torr	0,2	0,33	0,75	1,14	1,46	1,83
$^\circ\text{C}$	-18,2	-7,9	4,7	12	15,1	17,6

Oberhalb $17,6^\circ\text{C}$ tritt Zersetzung ein (Bildung von gelbem Feststoff)

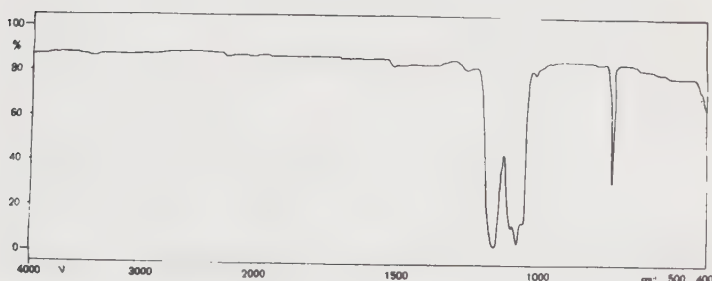
$\text{C}_3\text{F}_9\text{PSe}_3$ (474,9)

Ber.: C 7,59 P 6,52

Gef.: C 7,30 P 6,64

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 30,4 \text{ ppm (d)}$, $J(\text{P-F}) = 14,9 \text{ Hz}$,
 $J(\text{P-Se}) = 202,5 \text{ Hz}$; ^{31}P -NMR: $\delta(\text{P}) = -65,05 \text{ ppm (un-}$
vollständiges Decett); ^{77}Se -NMR: $960,0 \text{ ppm}$

IR-Spektrum (gasf., ca. 5 Torr):



1263 (w, br), 1166 (vs, br), 1107 (vs), 1082 (vs),
1058 (vs), 1015 (w), 740 (s).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

475, M^+ (5); 406, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (3); 329, $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ (60);
298, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (42); $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$ (32); 229,
 F_3CSeSe^+ (15); 211, F_3CSePCF (21); 199, F_3CSePF^+
(22); 160, Se_2^+ (28); 149, F_3CSe^+ (51); 130, F_2CSe
(21); 111, FCSe^+ (18); 92, CSe^+ (24); 80, Se^+ (53);
69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (60).

Darstellung von $(F_3CSe)_2P-P(SeCF_3)_2$

In einem 100 ml Zweihalskolben (ausgestattet mit Tropftrichter und Magnetrührer) werden zu einer Lösung von 5,2 g (9,13 mmol) frisch hergestelltem P_2J_4 in 10 ml CS_2 bei $0^\circ C$ unter Rühren rasch 22,6 g (45,51 mmol) $Hg(SeCF_3)_2$ gelöst in 20 ml CS_2 zugetropft. Nach 1,5 h ist die Umsetzung beendet. Anschließend wird unter Luftausschluß von unlöslichem HgJ_2 abfiltriert und das Filtrat an einer Vakuumapparatur vorfraktioniert. Bei $-30^\circ C$ sammelt sich ein Gemisch aus $(F_3CSe)_2PP(SeCF_3)_2$ und $P(SeCF_3)_3$. Durch fraktionierte Kondensation kann bei $-5^\circ C$ ein großer Teil der Verunreinigung $P(SeCF_3)_3$ entfernt werden. Auf diese Weise kann $(F_3CSe)_2PP(SeCF_3)_2$ bis zu einer Reinheit von 90 bis 95% erhalten werden. Andere Reinigungsverfahren wie Codestillation, fraktionierte Destillation und Gaschromatographie führen infolge thermischer Instabilität des Diphosphans zu stärker verunreinigtem Produkt. Die Charakterisierung des $(F_3CSe)_2PP(SeCF_3)_2$ erfolgte mittels ^{19}F -, ^{31}P -NMR- und Massenspektroskopie eindeutig.

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 29,1$ ppm (tr.); $J(P-F) = 9,7$ Hz;

^{31}P -NMR: $-43,8$ ppm (hept).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

658, M^+ (8); 508, $M^+ - \text{SeCF}_3$ (34); 475, $M^+ - \text{PSeCF}_3$ (12);
348, $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{PF}$ (10); 329, $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{P}$ (80); 298,
 $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (30); 279, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$ (16); 229,
 F_3CSeSe^+ (16); 211, $\text{F}_3\text{CSePCF}^+$ (25); 199, F_3CSePF^+
(21); 160, Se_2^+ (20); 149, F_3CSe^+ (36); 130, F_2CSe^+
(28); 111, FCSe^+ (23); 92, CSe^+ (12); 80, Se^+ (9);
69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (43).

Darstellung von F_3CSeNSO

3 g (18,39 mmol) F_3CSeNH_2 und 5 g (78 mmol) über P_2O_5
getrocknetes SO_2 werden in einem 100 ml Glasbombenrohr,
in dem ca. 10 g Molekularsieb A_4 (vorher bei 300°C
2 Tage erhitzt) vorgelegt wird, zusammenkondensiert.
Nach 3 stündiger Reaktion im Eisbad (zwischenzeitlich
Aufschütteln!) werden Die Produkte i.Vak. ($5\text{--}10^{-3}$ Torr)
12 h fraktioniert kondensiert, wobei in der auf -80°C
gekühlten Falle reines F_3CSeNSO als gelbe Flüssigkeit
zurückbleibt. Während der Reaktion und Aufarbeitung
sollte starke Lichteinwirkung vermieden werden.
Ausbeute: 0,85 g (22% d.Th.)

oder

2 g (3 mmol) $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ werden in einem Glasbombenrohr bei 40 bis 50°C 3 h erhitzt. Anschließend wird das $F_3CSeNSO$ aus einem Kältebad von -50°C i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) destilliert.

Ausbeute: 0,62 g (98% d.Th.)

Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault: MG 215,71
(ber. 210,04)

Smp. -61,5°C; Sdp. 126,85°C, extrapoliert aus $\log p$
(Torr) = $7,35 - 1756/T$

Dampfdruck:

Torr	1,9	3,3	4,4	5,6	6,1	7,5	10,6	13,3	21,8
°C	-23,5	-15,5	-11	-7	-5,5	-1,5	5,5	9	18

$\Delta H_v = -8034,8$ cal/mol, Trouton-Konstante: 20,1 cal/mol K
 CF_3NOSSe (210,03)

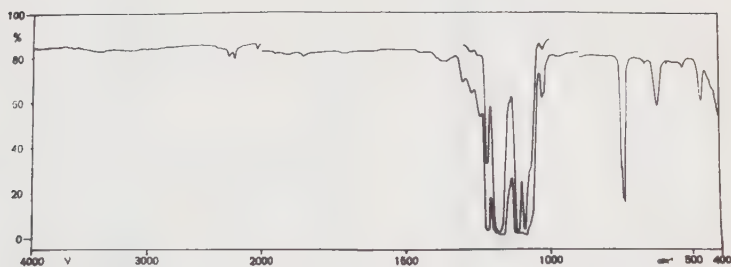
Ber. C 5,72 N 6,67

Gef. C 5,65 N 6,78

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 41,5$ ppm (s); ^{77}Se -NMR: 410 ppm (q);

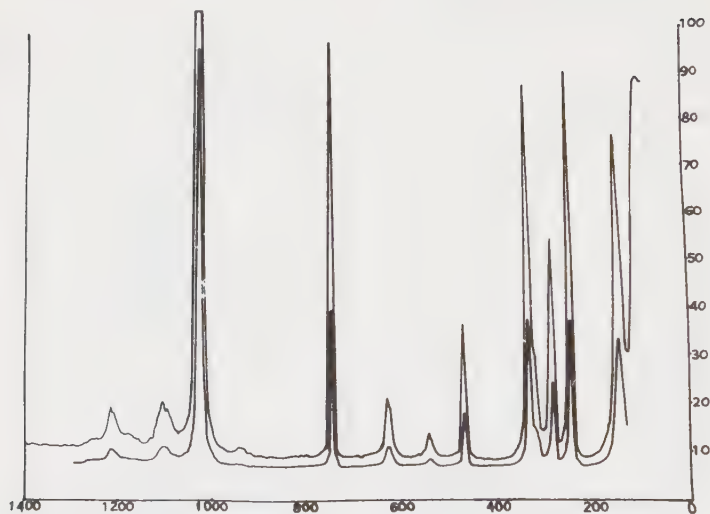
$J(F-Se): 15,2$ Hz

IR-Spektrum (gasf., 5 Torr):



2281 (w), 2230 (w), 2037 (w), 1365 (w, br), 1300 (w),
1275 (m), 1243 (m), 1220 (s), 1178 (vs, br), 1115 (vs),
1090 (vs), 1070 (s, sh), 1028 (w), 740 (s), 621 (m),
528 (w), 464 (m) cm^{-1}

Ramanspektrum(fl.):



1215 (w), 1105 (w), 1026 (vs), 742 (s), 629 (m),
541 (w), 470 (m), 335 (s), 286 (m), 248 (s),
146 (s) cm⁻¹

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

298, $F_3CSeSeCF_3^+$ (2); 229, F_3CSeSe^+ (3), 211, M^+
(8); 160, Se_2^+ (5); 149, F_3CSe^+ (6); 142, $SeNSO^+$ (8);
94, SeN^+ (21); 80, Se^+ (16); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+
(9); 48, SO^+ (20); 46, SN^+ (55).

Darstellung von $F_3CSeN-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-NSCF_3$

0,15 g (0,9 mmol) F_3CSeNH_2 werden mit 0,5 g (3,4 mmol)
 F_3CSNCO in einem Bombenrohr bei $-10^\circ C$ umgesetzt. Sofort
bildet sich ein farbloser Feststoff, der nach Ent-
fernen des überschüssigen F_3CSNCO analysenrein zurück-
bleibt.

Ausbeute: 0,26 g (92% d.Th.)

Smp. 111-112°C

Löslichkeit: gut löslich in Aceton, Dioxan und polaren
organischen Lösungsmitteln
schlecht löslich in Aether

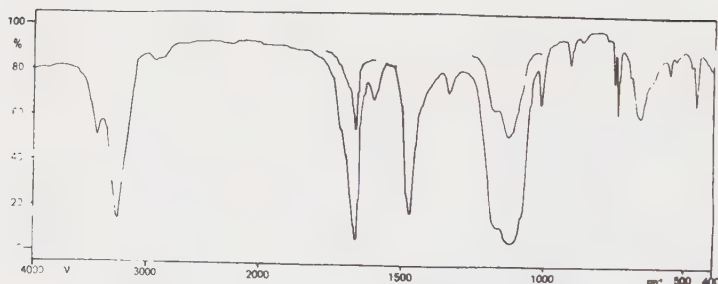
$C_3H_2F_6N_2OSse$ (307,0)

Ber. C 11,72 H 0,65

Gef. C 11,74 H 0,65

^{19}F -NMR (20%-ige Lösung in Dioxan): $\delta(SCF_3) = 53,6$ ppm (s),
 $\delta(SeCF_3) = 44,1$ ppm

IR-Spektrum (f., KBr-Preßling):



3443 (m), 3260 (s), 1660 (s), 1598 (m), 1473 (s),
1177 (s), 1130 (s,br), 1015 (m), 950 (m), 753 (m),
740 (m), 660 (m,br), 463 (m) cm^{-1}

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

308, M^+ (2), 289, $\text{M}^+ - \text{F}$ (1), 288, $\text{M}^+ - \text{HF}$ (1); 192,
 $\text{M}^+ - \text{F}_3\text{CS}$ (4); 149, F_3CSe^+ (11), 130, F_2CSe^+ (4); 117,
 F_3CSNH_2 (100); 116, F_3CSNH^+ (10); 101, F_3CS (4); 96,
 SeNH_2^+ (10); 95, SeNH^+ (9); 82, F_2CS^+ (2); 80, Se^+
(18); 69, F_3C^+ (92); 50, F_2C (3); 48, SNH_2^+ (15);
47, SNH^+ (14).

H
Darstellung von $F_3CSenSCF_3$

2,8 g (24,4 mmol) F_3CSNH_2 , 5,5 g (24,4 mmol) F_3CSeBr und 1,4 (24,4 mmol) $N(CH_3)_3$ werden in ein 100 ml Bombenrohr kondensiert. Anschließend läßt man in einem Bad langsam bis $-60^\circ C$ auftauen. Nach Beendigung der Reaktion (zu erkennen an einer Farbveränderung von rot nach gelb, ca. 3 h) wird das Produkt fraktioniert kondensiert, wobei das $F_3CSenSCF_3$ in einer Falle bei $-80^\circ C$ zurückgehalten wird. Die Weiterreinigung erfolgt an einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen F 21 (Trägermaterial: C-22-Firebrick (20%); Trägergas: Helium (100 ml/min.); stationäre Phase: Silicongummi DC 550; Temperatur $65^\circ C$).

Ausbeute: 3,9 g (60% d.Th.)

Smp. $-41^\circ C$; Sdp. $87^\circ C$

C_2HF_6NSe (264,03)

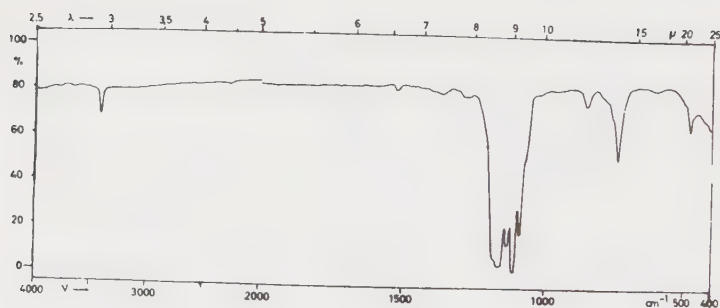
Ber. C 9,1 N 5,30

Gef. C 8,92 N 5,12

^{19}F -NMR: $\delta(SeCF_3) = 45,7$ ppm (q); $\delta(SCF_3) = 56,2$ ppm (q);

J (F-F) = 1,3 Hz

IR-Spektrum (gasf., 4 Torr):



3418 (m), 1505 (vw), 1159 (vs), 1101 (vs), 1080 (s),
1062 (m, sh), 848 (w), 760 (m, sh), 734 (s), 478 (m)
cm⁻¹.

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

265, M⁺ (17); 196, M⁺-CF₃ (6); 164, M⁺-SCF₃ (7); 149,
F₃CSe⁺ (4); 130, F₂CSe (3); 116, F₃CSeNH⁺ (32); 112,
SeS⁺ (6); 101, F₃CS (2); 95, SeNH⁺ (11), 82, F₂CS⁺
(6); 80, Se⁺ (8); 69, F₃C⁺ (100); 63, FCS⁺ (4); 47,
SeNH⁺ (97); 46, SeNH⁺ (41).

Darstellung von $(F_3CSe)_2NSCF_3$

Wie oben angegeben, werden 4 g (12,86 mmol) $(F_3CSe)_2NH$ und 0,76 g (12,86 mmol) $N(CH_3)_3$ mit 1,75 g (12,86 mmol) F_3CSCl bei -20 bis $0^\circ C$ umgesetzt. Durch mehrfache fraktionierte Kondensation i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) werden die flüchtigen Produkte aufgetrennt, wobei sich in der auf $-50^\circ C$ gekühlten Falle das $(F_3CSe)_2NSCF_3$ anreichert. Die Weiterreinigung erfolgt durch Codestillation (ca. 1 g Rohprodukt pro Ansatz). Anreicherung an $(F_3CSe)_2NSCF_3$ beträgt ca. 70% (ermittelt aus ^{19}F -NMR-Integration).

Nicht zu trennende Nebenprodukte sind $(F_3CSe)_2NH$:

$N(CH_3)_3$, $(F_3CS)_2NH:N(CH_3)_3$ und $N(SeCF_3)_3$.

^{19}F -NMR: $\delta(SeCF_3) = 42,96$ ppm (q); $\delta(SCF_3) = 55$ ppm (q);

$J(F-F) = 3,1$ Hz.

Darstellung von $F_3CSN-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-NSCF_3$

4 g (2,8 mmol) $(F_3CSe)_2NH$ und 1,83 g (12,8 mmol) F_3CSNCO werden in einem 50 ml Glasbombenrohr mit Teflonventil zusammenkondensiert und 72 h an der Schüttelmaschine bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach werden die flüchtigen Produkte i.Vak. destilliert und die verbleibenden Feststoffe mit trockenem Aether gewaschen und abfiltriert. Der verbleibende

Rückstand wird anschließend i.Vak. 80°C 24 h sublimiert, wobei das $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NSCF}_3$ zurückbleibt.

Ausbeute: 0,6 g

oder

5,6 g (35 mmol) $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ werden in einem Rundkolben, der mit einem Kern-Kern-Uebergangsstück abschließbar durch Teflonventil) versehen ist, vorgelegt. Dazu werden 5 g (34,97 mmol) F_3CSNCO kondensiert. Nach 24-stündiger Reaktionszeit bei 0 bis 10°C werden die flüchtigen Bestandteile i.Vak. abdestilliert. Der Feststoff wird wie oben angegeben aufgearbeitet.

Ausbeute: 10,2 g (96% d.Th.)

Smp. 193°C (im abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen)

Löslichkeit: gut löslich in Aceton, HCCl_3 , DMF, DMSO
schlecht löslich in Aether, Dioxan

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 52,0 \text{ ppm (s)}$;

^1H -NMR: $\delta(\text{SNH}) = 2,7 \text{ ppm (s)}$;

$\delta(\text{NH}) = 9,26 \text{ ppm (s)}$

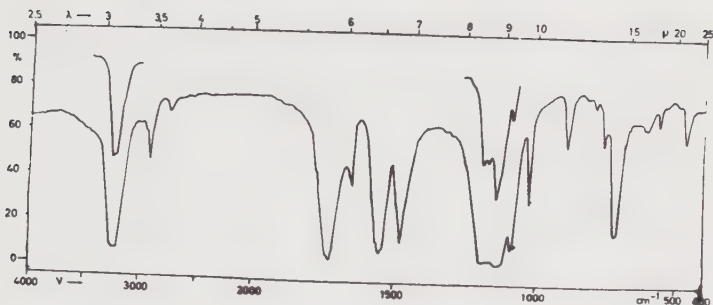
ca. 20%-ige
Lösung in Aceton

$\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (303,2)

Ber. C 15,84 N 13,86 H 1,00

Gef. C 15,94 N 14,5 H 0,80

IR-Spektrum (f, KBr-Preßling):



3252 (s), 3210 (s), 2912 (m), 1717 (s), 1544 (s),
1473 (s), 1183 (vs), 1165 (vs), 1140 (vs), 1080 (s),
1020 (s), 889 (m), 754 (m), 710 (s), 600 (m, br),
558 (w), 464 (m).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

303, M^+ (14); 181, ? (3); 160, $F_3CSN-C(O)NH_2^+$ (5);
144, $F_3CSN-C(O)^+$ (10); 143, F_2CSNCO^+ (25); 117,
 $F_3CSNH_2^+$ (96); 116, F_3CSNH^+ (17); 101, F_3CS (7); 98,
 $F_2CSNH_2^+$ (7); 96, F_2CSN^+ (10); 87, ? (8); 82, F_2CS
(7); 70, SF_2^+ (17); 69, F_3C^+ (90); 66, ? (8); 63,
? (7); 50, F_2C^+ (10); 48, SNH_2^+ (58); 47, SNH^+
(63); 46, SN^+ (32); 44, SC^+ (100).

Darstellung von $\text{Hg}[\text{N}(\text{SeCF}_3)_2]_2$

1,5 g (6,92 mmol) gelbes HgO werden in einem 25 ml Rundkolben, der mit einem Kern-Kern-Uebergangsstück (abschließbar durch Teflonventil) und Magnetrührstab versehen ist, vorgelegt. Dazu werden 6 g (19,2 mmol) $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ i.Vak. kondensiert. Unter starkem Rühren läßt man bis zum Verschwinden des gelben HgO (ca. 48 h) bei Raumtemperatur reagieren. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i.Vak. abdestilliert.

Ausbeute: 7,3 g (93% d.Th.)

Smp. ./.. (Zersetzung in $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ und $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$)

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 46,2 \text{ ppm (s)}$

Umsetzung von $(F_3CSe)_2NH$ mit $AgNO_3$

a) Darstellung von $(F_3CSe)_2NAg$

Zu 3,85 g (12,38 mmol) $(F_3CSe)_2NH$, das in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt wird, werden 2,5 g (14,7 mmol) $AgNO_3$ in 20 ml H_2O portionsweise innerhalb 5 Minuten unter starkem Rühren zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird sofort mit einer Nutsche abgefrittet und mit insgesamt 30 ml n-Pentan 3 mal gewaschen. Anschließend wird das Ag-Salz i.Vak. 24 h getrocknet.

Ausbeute: 3,6 g (69,6% d.Th.)

Smp. ./.. (80°C Zersetzung in $AgSeCF_3$ und $F_3CSeSeCF_3$)

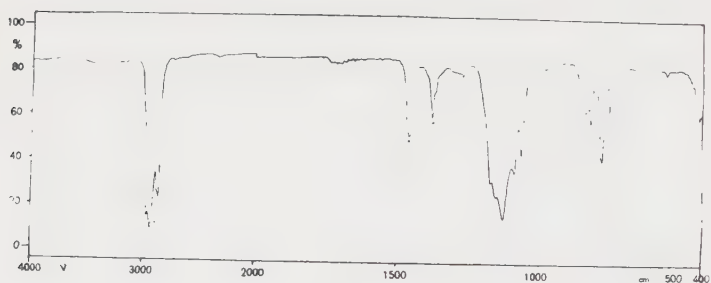
$C_2F_6AgNSe_2$ (417,77)

Ber. C 5,75 N 3,35

Gef. C 5,31 N 3,69

^{19}F -NMR: 46,3 ppm (s)

IR-Spektrum (f, Nujolverreibung, x = Nujolbanden):



1268 (w), 1168 (s, sh), 1150 (s, sh), 1122 (vs),
1082 (s), 1057 (s) 836 (m, br), 807 (m), 766 (s),
740 (m), 532 (w), 414 (m) cm^{-1}

b) Darstellung von AgSeCF_3

Wie oben angegeben, werden 4 g (12,8 mmol) $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ und 3 g (17,66 mmol) AgNO_3 in 100 ml H_2O zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Weiße, nadlige Kristalle (Umkristallisiert aus H_3CCN).

Ausbeute: 2,7 g (82,4% d.Th.)

Smp. 252°C

Löslichkeit: gut löslich in Pyridin

wenig löslich in H_3CCN , DMF

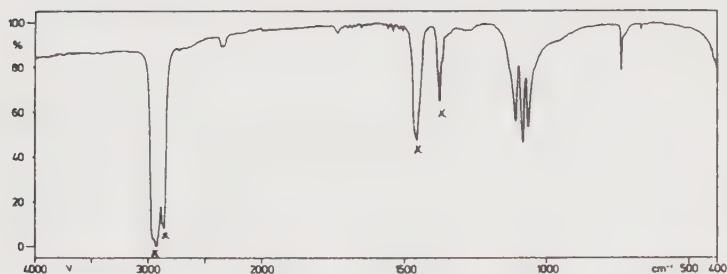
nicht löslich in Aether, Aceton, Dioxan,

HCCl_3 und H_2O

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 15,4 \text{ ppm (s)}$; ^{77}Se -NMR: 1475 ppm (q) ;

$J(\text{F}-^{77}\text{Se}) = 51,5 \text{ Hz}$

IR-Spektrum (f, Nujol-Verreibung, x = Nujolbanden)



1273 (w), 1108 (vs), 1082 (vs), 1065 (vs), 738 (m),

668 (w), 655 (w), 532 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[(F_3CSe)_2N]_2SO$

Die verwendeten Apparaturen werden zuerst 48 h i.Vak. (10^{-3} Torr) getrocknet und anschließend mit SF_6 (300 Torr) behandelt, um Restfeuchtigkeit zu entfernen.

6 g (16,22 mmol) $(F_3CSe)_2NH:N(CH_3)_3$ und 2 g (16,8 mmol) $SOCl_2$ werden in einem 100 ml Glasbombenrohr mit 6 mm Teflon-Brandhahn i.Vak. zusammenkondensiert. Man läßt 2 h reagieren.

Die flüchtigen Produkte werden aus einem Bad von $0^\circ C$ i.Vak. fraktioniert kondensiert, wobei in der auf $-30^\circ C$ gekühlten Falle reines $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ als gelbe Flüssigkeit zurückbleibt. Während der Reaktion und Aufarbeitung sollte starke Lichteinwirkung vermieden werden.

Ausbeute: 10,4 g (96% d.Th.)

Smp. $-42 \pm 1^\circ C$

Dampfdruck bei $23^\circ C$: $1,3 \pm 0,1$ Torr

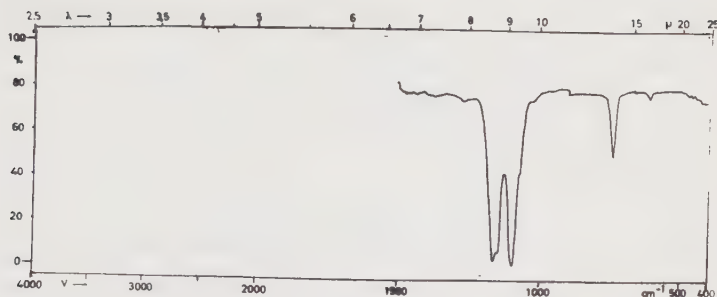
$C_4F_{12}N_2OSSe_4$ (667,84)

Ber. 7,18 N 4,19

Gef. 7,31 N 3,96

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 45$ ppm (s)

IR-Spektrum (gasf., ca. 2 Torr, 50°C)



1198 (m, sh), 1163 (vs), 1147 (vs), 1100 (vs),
1068 (m, sh), 738 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $(\text{F}_3\text{CSeN})_2\text{SO}_2$

Wie oben angegeben, werden 6 g (16,22 mmol) $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ und 12 g (187,3 mmol) SO_2 zur Reaktion gebracht.

Nach Auftrennung der flüchtigen Bestandteile durch Destillation i.Vak. wird der verbleibende Rückstand mit trockenem Aether aufgenommen und abfiltriert. Zu der ätherischen Lösung wird 1 g $\text{F}_3\text{CSe(O)OH}$ hinzugefügt und 1 h mit Magnetrührer gerührt. Anschließend

wird der Aether i.Vak. abdestilliert und der verbleibende Rückstand i.Vak. fraktioniert sublimiert.

a) Sublimat bei 50°C Badtemperatur: $F_3CSe(O)OH$

b) Sublimat bei 80 bis 100°C Badtemperatur: $(F_3CSeN^H)_2SO_2$

Ausbeute: 3,1 g (49% d.Th.), weißer pulveriger Feststoff, hydrolyseempfindlich!

Smp. 120 bis 121°C

Löslichkeit: gut löslich in Aether und polaren organischen Lösungsmitteln
schlecht löslich in -Alkanen

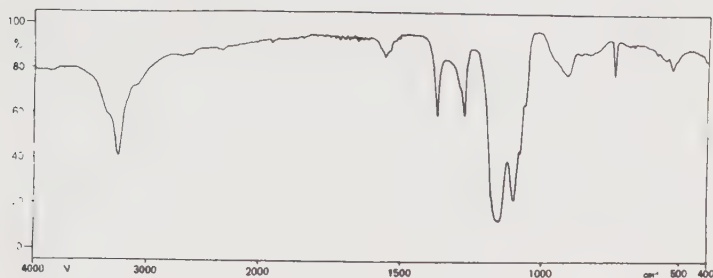
^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 43,08$ ppm (s), ca. 20%-ige Lösung in Aether; 1H -NMR: $\delta(NH) = 3,55$ ppm, ca. 30%-ige Lösung in d_6 -Aceton

$C_2H_2F_6N_2O_2SSe_2$ (390,02)

Ber. C 6,16 N 7,18

Gef. C 6,07 N 7,30

IR-Spektrum(f, KBr-Preßling):



3250 (s), 3080 (m, sh), 1546 (m), 1472 (m), 1380 (m),
1155 (vs, br), 1100 (s), 1078 (s), 1060 (m, sh),
910 (m, br), 738 (m) cm^{-1} .

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

392, M^+ (35); 323, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (7); 312, $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N}^+$ (5);
298, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (8); 244, $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ (30); 229,
 F_3CSeSe^+ (9); 165, $\text{F}_3\text{CSeNH}_2^+$ (93); 149, F_3CSe^+ (16);
130, F_2CSe^+ (32); 111, FCSe^+ (8); 95, SeNH^+ (67); 80,
 Se^+ (45); 69, F_3C^+ (100); 66, SO_2H_2^+ (23); 64, SO_2^+
(20); 48, SO^+ (15); 46, SN^+ (17).

Darstellung von $(\text{NH}_2)_2\text{SO}$

Zu 8 g (11,98 mmol) $[(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N}]_2\text{SO}$, das in einem 100 ml Glasbombenrohr mit Teflonventil vorgelegt wird, werden nacheinander 15 ml Aether und 10 ml H_2O i.Vak. einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf der Schüttelmaschine 24 h geschüttelt. Anschließend wird die wäßrige Phase mit einem Scheidetrichter von der ätherischen Phase abgetrennt. Nach Abziehen des H_2O i.Vak. wird der Feststoff über P_2O_5 72 h i.Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.73 g (76% d.Th.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Spektren werden im Kapitel C1.5.4.3. (S. 44). angegeben.

Umsetzung von $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ mit S_8

0,3 g (9,35 mmol) S_8 und 1 g (5,52 mmol) $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ werden in einem 100 ml Glasbombenrohr mit Teflonventil vorgelegt. Das Bombenrohr wird evakuiert und bei 90 bis 100°C im Ölbad ca. 1 h erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasblasen mehr aus der Schmelze emporsteigen. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches werden die flüchtigen Produkte i.Vak. destilliert. Die Untersuchungen der flüchtigen Produkte durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie ergaben SO_2 und $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$ als Reaktionsprodukte.

Darstellung von $F_3CSe(O)OAg$

Zu 5 g (27,63 mmol) $F_3CSe(O)OH$, gelöst in 15 ml H_2O , die in einem 100 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt werden, gibt man 6 g (29,4 mmol) $AgNO_3$, gelöst in 30 ml H_2O , unter starkem Rühren (Magnetrührer) zu. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der mit einem Büchnertrichter i.Vak. (Wasserstrahlpumpe) abgefrittet wird. Anschließend wird der Niederschlag mit insgesamt 60 ml H_2O dreimal und mit insgesamt 20 ml n-Pentan zweimal auf dem Büchnertrichter nachgewaschen.

Anschließend wird der weiße Niederschlag 12 h i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) getrocknet. Die weitere Trocknung erfolgt im Exsikkator über P_4O_{10} .

Ausbeute: 6,4 g (81% d.Th.)

Smp. ./. (ab $283^\circ C$ Zersetzung in $[F_3CSe(O)]_2O$ und Ag_2O)

Löslichkeit: gut löslich in Pyridin

wenig löslich in H_2O , H_3CCN , DMF und DMSO

nicht löslich in n-Alkanen

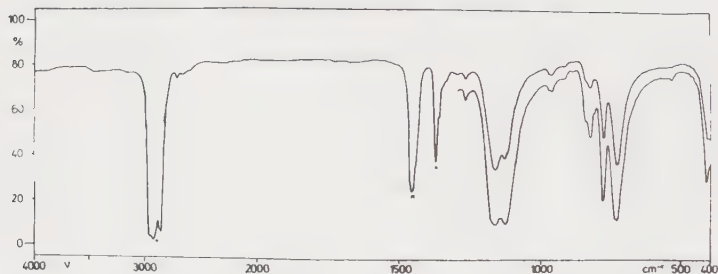
$AgCF_3O_2Se$ (287,84)

Ber. C 4,17

Gef. C 4,23

^{19}F -NMR: $\delta(CF_3) = 77,41$ ppm (s); ca. 10%-ige Lösung in Pyridin

IR-Spektrum (f, Nujolverreibung, x = Nujolbanden):



1161 (vs), 1130 (vs), 843 (w, sh), 824 (m), 778 (s),
728 (vs) cm^{-1} .

Ramanspektrum:

271 (s), 305 (w), 371 (m), 420 (m), 540 (w, br),
744 (s), 782 (vs), 1150 (vw, br).

Darstellung von $\text{Hg}[\text{O}(\text{O})\text{SeCF}_3]_2$

Wie oben angegeben, werden 2 g (11,05 mmol) in 10 ml H_2O gelöstes $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ und 3 g (9,24 mmol) in 30 ml H_2O gelöstes $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet.

Ausbeute: 3 g (97% d.Th.)

Löslichkeit: gut löslich in Pyridin

wenig löslich in H_3CCN , DMF und DMSO

nicht löslich in H_2O , n-Alkanen, Alkohol

Aether

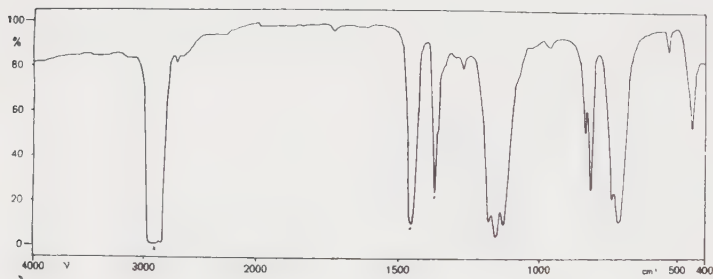
$\text{C}_2\text{F}_6\text{HgO}_4\text{Se}_2$ (560,52)

Ber. C 4,29

Gef. C 4,78

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 76,15$ ppm (s); ca. 10%-ige Lösung in Pyridin

IR-Spektrum (f, Nujolverreibung, x = Nujolbanden):



1182 (vs), 1157 (vs), 1130 (vs), 832 (m), 818 (s),
740 (vs), 714 (vs) cm^{-1} .

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

493, $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ (18); 424, $\text{M}^+ - 2 \text{F}_3\text{C}$ (4); 314, $\text{HgO}(\text{O})\text{Se}^+$ (12); 202, Hg^+ (21); 165, $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})^+$ (9); 149, F_3CSe^+ (7); 130, F_2CSe^+ (8); 112, S_2O_2^+ (11); 96, SeO^+ (22); 80, Se^+ (9); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (6).

Darstellung von $\text{NH}_4\text{O}(\text{O})\text{SeCF}_3$

Zu 5 g (27,63 mmol) in 15 ml H_2O gelöster $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$, die in einem 100 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt und mit 2 Tropfen Phenolphthalein versetzt werden, wird mit einer Pipette bis zum Farbumschlag NH_4OH konz. (farblos nach schwach violett) zugetropft.

Das Lösungsmittel wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers i.Vak. (100 Torr) bei 50°C abdestilliert und der Rückstand anschließend im Hochvakuum (10^{-4} Torr) getrocknet.

Ausbeute: 5,4 g (98,7% d.Th.)

Smp. ./.. (ab 80°C Zersetzung in $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$ und NH_3)

Löslichkeit: gut löslich in H_2O , DMSO, Pyridin

nicht löslich in Aether, Dioxan, n-Alkanen

$\text{CH}_4\text{F}_3\text{NO}_2\text{Se}$ (198,00)

Ber. C 6,07 N 7,07 H 2,04

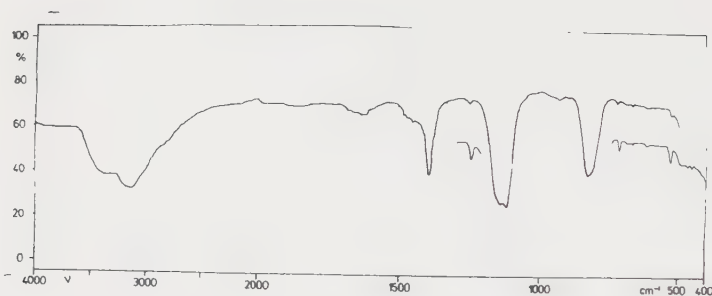
Gef. C 5,99 N 6,85 H 2,00

^{19}F -NMR = 74,4 ppm (s); ca. 10%-ige Lösung in Pyridin

^1H -NMR = 7,6 ppm (tr.)

ca. 20%-ige Lösung in H_2O
 $J(^1\text{H}-^{14}\text{N}) = 51,0 \text{ Hz}$

IR-Spektrum (f, KBr-Preßling):



3180 (s, sh), 3130 (s, br), 1398 (s), 1143 (vs, br),
1120 (vs), 830 (s, br), 723 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $\text{F}_3\text{CSe(O)NH}_2$

4 g (20,2 mmol) $\text{NH}_4\text{O(O)SeCF}_3$, das in einem U-Rohr mit Teflonventilen vorgelegt wird, werden i.Vak. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) im NH_3 -Strom bei 100 bis 110°C pyrolysiert. Hinter dem U-Rohr, das über eine Falle mit der Vakuumlinie verbunden ist, wird ein mit Teflonventil versehenes Glasbombenrohr, das NH_3 (gasf./fl.) enthält, angeschlossen.

Die Entnahme der NH_2 erfolgt aus einem Kältebad von -30°C . Die Pyrolyse ist nach 3 h beendet.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit wird die Substanz in einer Glovebox gehandhabt.

Ausbeute: 3,6 g (quantitativ)

Smp. $120-121^\circ\text{C}$, ab 140°C Zersetzung unter Gelbfärbung
 $\text{CF}_3\text{H}_2\text{NO}$ (179,99)

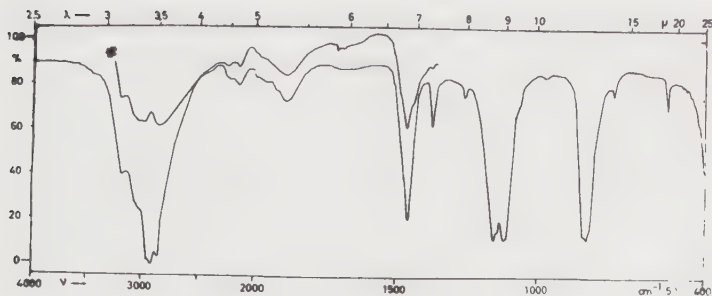
Ber. C 6,67 N 7,78 H 1,12

Gef. C 6,07 N 7,67 H 2,00

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 76,7 \text{ ppm}$ (s; ca. 20%-ige Lösung in DMSO)

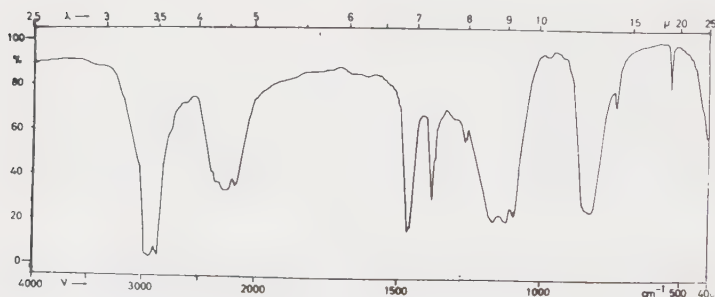
^1H -NMR: $\delta(\text{NH}_2) = 6,73 \text{ ppm}$ (s, br); ca. 20%-ige Lösung
in d-DMSO

IR-Spektrum [f, Nujol- bzw. KelF-Verreibung (mit * gekennzeichnet)]



3190 (m), 3040 (s, br), 2975 (s, br), 2840 (s, br),
2225 (w, br), 2118 (w), 1885 (m, br), 1482 (s),
1258 (w), 1157 (vs), 1142 (vs, sh), 1120 (vs),
1060 (m, sh), 838 (vs, sh), 824 (vs, br), 725 (w) cm^{-1} .

IR-Spektrum von $\text{F}_3\text{CSe(O)ND}_2$ (f, Nujolverreibung):



2370 (m), 2340 (s), 2250 (s, br), 2165 (s), 1160 (vs,
br), 1123 (vs), 1115 (vs), 1088 (vs), 837 (vs, sh),
815 (vs), 722 (w) cm^{-1} .

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

298, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3^+$ (1); 279, $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_2^+$ (1,5); 229, F_3CSeSe^+ (1,5); 181, M^+ (1); 180, M^+-H (1,5); 166, F_3CSeOH^+ (7); 165, F_3CSeO^+ (8); 156, F_2CSeO (2); 149, F_3CSe^+ (4); 130, F_2CSe (8); 113, Se(O)OH (24); 112, Se(O)NH_2^+ und Se(O)O^+ (17); 96, SeNH_2^+ und SeO^+ (34); 94, SeN^+ (20); 80, Se^+ (10); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (11).

Darstellung von $\text{F}_3\text{CSe(O)NSO}$

2 g (11,11 mmol) $\text{F}_3\text{CSe(O)NH}_2$ werden in einem 250 ml Rundkolben, der mit einem Kern-Kern-Uebergangsstück (abschließbar mit Teflonventil) versehen ist, vorgelegt. Dazu werden 1,5 g (12,61 mmol) SOCl_2 i.Vak. kondensiert. Nach 2-stündiger Reaktion bei 25°C werden die flüchtigen Bestandteile aus einem Bad von 0°C i.Vak. abdestilliert. Anschließend wird der feste Rückstand i.Vak. bei 25°C in eine Unterfalle umsublimiert.

Ausbeute: 1,6 g (69% d.Th.)

$\text{F}_3\text{CSe(O)NSO}$ ist ein weißer, nadliger, hydrolyseempfindlicher Feststoff.

Smp. $39,5^\circ\text{C}$

Dampfdruck bei Raumtemperatur (ca. 23 bis 25°C):

0,7 bis 0,8 Torr

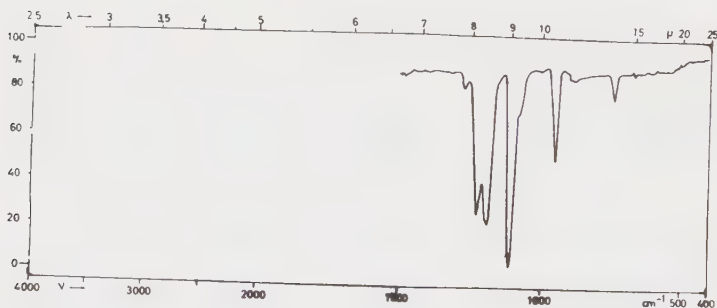
CF_3NOSse (210,02)

Ber. C 5,71 N 6,66

Gef. C 5,54 N 6,81

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3) = 66,95$ ppm (s), 20%-ige Lösung in trockenem Aether

IR-Spektrum (gasf., ca. 1,5 Torr, 50°C):



1223 (s), 1185 (vs), 1106 (vs), 1076 (w, sh), 948 (s),
736 (m) cm^{-1} .

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (relative Häufigkeit in %):

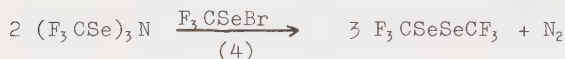
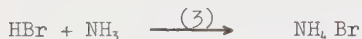
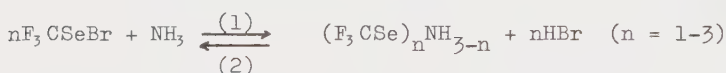
227, M^+ (2); 208, $M^+ - F$ (3); 181, $F_3CSe(O)O^+$ (9); 179, $F_3CSe(O)N^+$ (5); 165, $F_3CSe(O)^+$ (5); 149, F_3CSe^+ (15); 96, SeO^+ (11); 80, Se^+ (18); 69, F_3C^+ (100); 50, F_2C^+ (9).

F. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion des Tri-
fluormethylselenylchlorids bzw. -bromids mit Ammoniak
beschrieben.

Die Umsetzungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen
Mengen an Ausgangsverbindungen führen immer zu dem
Produktgemisch aus F_3CSeNH_2 , $(F_3CSe)_2NH$, $(F_3CSe)_3N$ und
 $F_3CSeSeCF_3$.

Durch Modellversuche kann gezeigt werden, daß in diesem
System 4 Hauptreaktionen ablaufen:

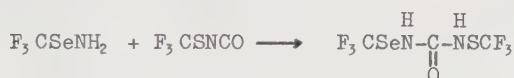


Während $(F_3CSe)_2NH$ und $(F_3CSe)_3N$ durch fraktionierte
Destillation bei tiefer Temperatur von den anderen Pro-
dukten getrennt und rein dargestellt werden können, ist
die Reindarstellung des F_3CSeNH_2 nur durch Codestillation
möglich. Das F_3CSeNH_2 ist bei RT nicht beständig und
zersetzt sich in einer Gleichgewichtsreaktion nach:



Durch ^{19}F -NMR-Daten der Selenoamine $(\text{F}_3\text{CSe})_n\text{NH}_{3-n}$ ($n = 1-3$) der gemischt substituierten Amine $\text{F}_3\text{CSeNSCF}_3$, $(\text{F}_3\text{CSe})_{3-n}\text{N}(\text{SCF}_3)_n$ ($n = 1-2$) und Mercaptoamine $(\text{F}_3\text{CS})_n\text{NH}_{3-n}$ ($n = 1-3$) kann auf einen abnehmenden Doppelbindungscharakter [(p-d) $_{\pi}$ -Doppelbindung] in der Reihe $\text{F}_3\text{CSeNH}_2 \longrightarrow (\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH} \longrightarrow (\text{F}_3\text{CSe})_3\text{N}$ geschlossen werden.

Die Umsetzung von F_3CSeNH_2 mit F_3CSNCO führt zum Harnstoffderivat, gemäß



Mit SO_2 über Molekularsieb entsteht F_3CSeNSO nach



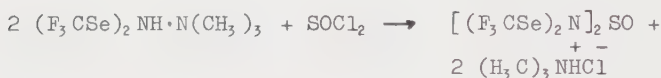
Das hydrolyseempfindliche F_3CSeNSO liefert mit H_2O $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$, $\text{F}_3\text{CSe(O)OH}$ und $(\text{HNSO})_x$ nach



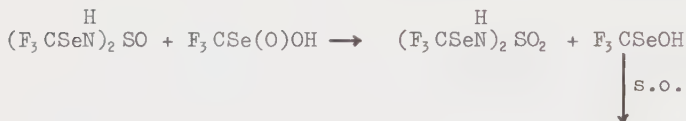
Ferner werden Untersuchungen über das chemische Verhalten von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ durchgeführt. Obwohl die Verbindung weder mit H_2O noch mit D_2O mischbar ist, gelingt es dennoch, die Deuterierung durch Umsetzung mit D_2O

durchzuführen. Das $(F_3CSe)_2NH$ verhält sich gegenüber Stickstoffbasen wie Trimethylamin als Säure und bildet ein flüssiges 1:1-Addukt.

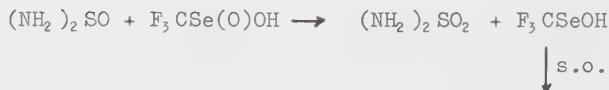
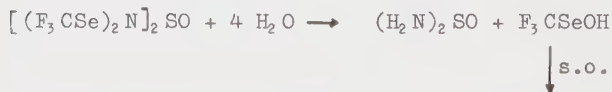
Die Umsetzung des Addukts $(F_3CSe)_2NH \cdot N(CH_3)_3$ mit $SOCl_2$ liefert das Thionylamidderivat $[(F_3CSe)_2N]_2SO$.



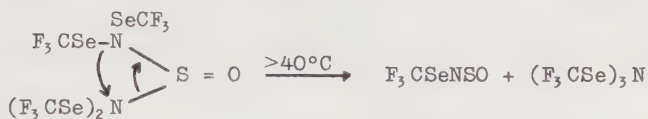
Das hydrolyseempfindliche $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ reagiert mit feuchter Luft zu $(F_3CSeN)_2SO$ und $(F_3CSeN)_2SO_2$ nach



und mit Wasser zu $(NH_2)_2SO_2$ nach



Die Pyrolyse von $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ führt quantitativ zu $F_3CSeNSO$ und $(F_3CSe)_3N$ nach

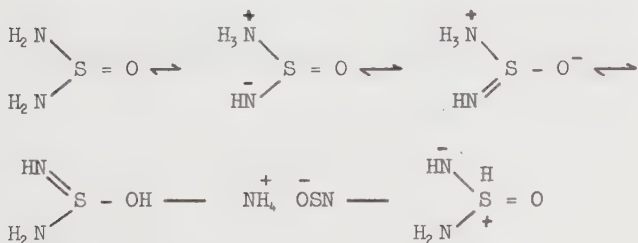


Während $(F_3CSeN)_2SO_2$ mit HCl quantitativ zu $(NH_2)_2SO_2$ und F_3CSeCl reagiert, liefert die Umsetzung von $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ mit HCl $SOCl_2$, F_3CSeCl und NH_4Cl nach



Die Darstellung des eingehend diskutierten Thionylamids $(NH_2)_2SO$ gelingt durch Hydrolyse des $[(F_3CSe)_2N]_2SO$ in Aether (2 Phasen-System), da das gebildete Oxidationsmittel $F_3CSe(O)OH$ zum größten Teil in die ätherische Phase übergeht.

Anhand der MS-, IR- und 1H -NMR-Daten ist auf mehrere Isomerie-Formen des Thionylamids zu schließen.



Während die Darstellung des gemischt substituierten
 $\text{F}_3\text{CSeNSCF}_3$ aus F_3CSNH_2 und F_3CSeBr
in Gegenwart von Trimethylamin nach



keine Schwierigkeiten bereitet, führt die Umsetzung
von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ mit F_3CSCl in Gegenwart von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ über
verwickelte Gleichgewichtsreaktionen zu einem Produkt-
gemisch $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NSCF}_3$, $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NSCF}_3$, $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{N}$, $(\text{F}_3\text{CSe})_3\text{N}$,
 $\text{F}_3\text{CSNSeCF}_3$, $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH:N}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{N:N}(\text{CH}_3)_3$,
 F_3CSeNH_2 , F_3CSNH_2 , $\text{F}_3\text{CSeSeCF}_3$, F_3CSSCF_3 und $\text{F}_3\text{CSeSCF}_3$.

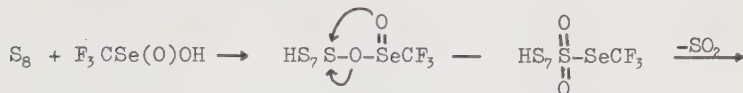
Ebenso ist bei der Umsetzung von $(\text{F}_3\text{CSe})_2\text{NH}$ mit F_3CSNCO
eine verwickelte Reaktion zu beobachten, da das ge-
bildete HNCO die N-Se-Bindung zu NH und $-\text{SeNCO}$ an-
greift, anstatt zu trimerisieren. Aus dem Produktge-
misch kann



Modellversuche wird gezeigt, daß die Bildung von diesem
Harnstoffderivat durch die Reaktion von F_3CSNCO mit
 $\text{F}_3\text{CSN}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ verursacht wird.

Die chemischen Eigenschaften der $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OH}$, die sowohl
als starke Säure als auch als Oxidationsmittel fungieren
kann, werden untersucht.

Die Säure kann den S_8 -Ring (elementarer Schwefel) zu SO_2 abbauen nach



Die einzelnen Reaktionsschritte werden durch ähnliche bekannte Reaktionen und durch Modellversuche diskutiert.

Die Metallierung der Seleninsäure geschieht am leichtesten durch Umsetzung von Nitraten mit der Säure nach



Das $NH_4^+O(O)SeCF_3$, das durch Neutralisation zwischen NH_4OH und $F_3CSe(O)OH$ hergestellt werden kann, wird im NH_3 -Strom zu $F_3CSe(O)NH_2$ pyrolysiert. Dieses reagiert mit $SOCl_2$ zu $F_3CSe(O)NSO$.

G. LITERATURVERZEICHNIS

- 1.) H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, Science, 117, 311 (1953)
- 2.) N.N. Jarovenko, V.N. Shemania, G.B. Gazieva, Zh. Obschch. Khim. 29, 942 (1959); J. Gen. Chem. USSR, 29 (1959), 924/6; C.A. 1960, 215 b
- 3.) M.J. Dunn, H.J. Emeleus, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 752 (1965)
- 4.) J.W. Dale, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1958, 2939/45
- 5.) N. Welcman, H. Regev, J. Chem. Soc. 1965, 7511
- 6.) H.J. Emeleus, N. Welcman, J. Chem. Soc. 1963, 1268
- 7.) M.L.N. Reddy, M.R. Wiles, A.G. Massey, Nature, 217, 740 (1968)
- 8.) H.J. Emeleus, K.J. Parker, N. Welcman, J. Chem. Soc. 1962, 2529
- 9.) M. Vongher, Dissertation, Bochum 1978
- 10.) C.A.V. Ebsworth, H.J. Emeleus, N. Welcman, J. Chem. Soc. 1960, 2290
- 11.) C.J. Marsden, J. Fluorine Chem. , 5, 423 (1975)
- 12.) A. Haas, M. Vongher, Z. anorg. allg. Chem., 447, 119-125 (1978)
- 13.) K.W. Kempf, Dipl. Arbeit, Bochum 1978
- 14.) A. Darmadi, A. Haas, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse

- 15.) L.M. Yagupolskij, C.P. Syrova, V.G. Voloshchuk,
V.F. Bystrov, Zh. Obshch. Chim., 38, 2591 (1968);
J. Gen. Chem. USSR, 38, 2508 (1967); C.A. 70, 46677
(1969)
- 16.) N. Welcman, M. Wulf, Israel. J. Chem., 6, 37 (1968)
- 17.) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8. Aufl. Bd. 9, Teil 1, Verlag Chemie,
Weinheim 1973
- 18.) F. Wöhler, J. Dean, Liebigs Ann. Chem., 7, 97 (1856)
- 19.) R. Paetzold, E. Rönsch, Z. anorg. allg. Chem., 338,
195 - 198 (1965)
- 20.) R. Paetzold, H.D. Schumann, A. Simon, Z. anorg. allg.
Chem., 305, 78 - 87 (1960)
- 21.) R. Paetzold, S. Borek, E. Wolfram, Z. anorg. allg.
Chem., 353, 53 - 61 (1967)
- 22.) R. Paetzold, E. Wolfram, Z. anorg. allg. Chem., 353,
167 (1967)
- 23.) H.J. Clase, F.A.V. Ebsworth, J. Chem. Soc., 1965, 940
- 24.) H. Muth, Dissertation Bochum 1978
- 25.) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8. Auflage, Bd. 12, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 26.) K. Seppelt, Chem. Ber., 110, (1977) 1470
- 27.) H.J. Emeleus, G.L. Hurst, J.C.S. (1964), 396
- 28.) A. Haas, B. Koch, N. Welcman, Z. anorg. allg. Chemie,
427, 114 - 122 (1976)

- 29.) A. Darmadi, A. Haas, M. Kaschani-Motlagh, Z. anorg. allg. Chem., 448, 35 - 39 (1979)
- 30.) M.R.C. Gerstenberger, Dissertation Bochum 1979
- 31.) H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie. 18. Auflage, S. Herzel Verlag Stuttgart
- 32.) G. Hopf, R. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem., 403, 137 - 142 (1974)
- 33.) G. Hopf, R. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem., 401, 179 - 184 (1973)
- 34.) M. Kaschani-Motlagh, Dissertation Bochum 1977
- 35.) H.J. Emeleus, S.N. Nabi, J. Chem. Soc. 1960, 1103
- 36.) A. Haas, M.E. Peach, P. Schott, Angew. Chem., 77, (1965), 458
- 37.) A. Haas, Chem. Ber., 99 (1966), 3103
- 38.) A. Haas, K. Tebbe, unveröffentlichte Ergebnisse
- 39.) H. Oberhammer, Privatmitteilung
- 40.) C.J. Marsden, L.S. Bartell, J.C.S. Dalton, 1582-1588, (1958)
- 41.) P. Sartori, A. Golloch, Chem. Ber., 104 (1971) 967
- 42.) U. Wannagat, Advances 6, (1964) 225-278
- 43.) U. Wannagat, Fortschritte, 9 (1967/68) 102-144
- 44.) R. Fessenden, J.S. Fessenden, Chem. Rev., 61 (1961) 361-388
- 45.) B. Beagly, A.R. Conrad, Trans. Faraday Soc. 66, 2740 (1970)

- 46.) R. Paetzold, R. Kurze, G. Engelhardt, Z. anorg. allg. Chem., 353, 62-71, 1967
- 47.) A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, Z. Naturforsch., im Druck
- 48.) W. Gombler, R. Budenz, J. Fluorine Chem., 7 (1976), 115-122
- 49.) A. Haas, P. Schott, Chem. Ber., 101 (1968), 3407-3408
- 50.) G.H. Cady, D.P. Siegworth, Anal. Chem. 31, 619 (1959)
- 51.) F. Seel, W. Gombler, Angw. Chem., 81, 789 (1969)
- 52.) W. Gombler, Dissertation Saarbrücken 1975
- 53.) H.J. Emeleus, A. Haas, J. Chem. Soc. 1963, 1272/5
- 54.) A. Haas, New Pathway in Inorg. Chem. Cambridge, 1968, 87 - 110
- 55.) A. Michaelis, R. Herz, Chem. Ber., 23, 3480 (1890)
- 56.) G. Kaesze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H.P. Patzchke, H. Smalla, A. Treae, Angew. Chem., 74, 135 (1962)
- 57.) M. Lustig, Inorg. Chem. 5, 1317 (1966)
- 58.) P. Schott, Dissertation Göttingen 1967
- 59.) A. Haas, P. Schott, Chem. Ber., 101 (1968) 3407/8
- 60.) E. Fluck, M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem., 292, 229 (1957)
- 61.) Vgl. M. Becke-Goehring, R. Schwarz, W. Spiess, Z. anorg. allg. Chem., 293, 294 (1958)
- 62.) R. Lorenz, Dissertation Bochum 1972
- 63.) A. Haas, R. Lorenz, Chem. Ber., 105 (1972) 3161/72

- 64.) A. Haas, R. Lorenz, Z. anorg. allg. Chem., 385 (1971)
33/46
- 65.) D. Bielefeldt, Privatmitteilung
- 66.) Vgl. z.B. A. Hontzsch, A. Holl, Ber. dtsh. Chem. Ges., 34, 3430 (1901); A. Hontzsch, B.C. Stuer, Ber. dtsh. Chem. Ges., 38, 1022 (1905); F. Ephraim, F. Michels, Ber. dtsh. Chem. Ges., 42, 3833 (1909); F. Ephraim, M. Gurewitsch, Ber. dtsh. Chem. Ges., 43, 138 (1910); O. Ruff, Ber. dtsh. Chem. Ges., 36, 2900 (1903); U.S.A.-Pat. 2407481
- 67.) Vgl. E.P. 480865
- 68.) P.W. Schenk, Ber. dtsh. Chem. Ges. 75, 94 (1942)
- 69.) F. Ephraim, H. Protrowski, Ber. dtsh. Chem. Ges., 44, 374 (1911)
- 70.) E. Divers, M. Ogawa, J. Chem. Soc., London 77, 327 (1900)
- 71.) H. Schumann, Z. anorg. allg. Chem., 23, 43 (1900)
- 72.) H. Schiff, Liebigs Ann. Chem., 140, 126 (1866)
- 73.) P.W. Schenk, E. Krone, H. Kartono-Soeratman, Mh. Chem. Bd., 95 (1964) 710 - 715
- 74.) M. Becke-Goehring, J. Messner, Z. anorg. allg. Chem., 268, 47 (1952)
- 75.) I.W. Herrick, E.L. Wagner, Spektrochim. Acta, 1965, Vol. 21, 1569-1577

- 76.) H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie
in der Anorg. Chem., Bd. VII, 1966, Springer Verlag
- 77.) A.J. Banister, L.F. Moore, J.S. Padley, Spektrochim.
Acta 23A, 2705 (1967)
- 78.) G. De Voto, Atti accad. nazl. Scienze 14, 432 (1931)
- 79.) G. De Voto, Gazz. Chim. Ital. 63, 495 (1933)
- 80.) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag
Stuttgart 1973
- 81.) F.A. Cotton, G. Willimson, Anorganische Chemie
S. 451, 3. Auflage, Verlag Chemie
- 82.) R.N. Haszeldine, J.M. Kidd, J. Chem. Soc. 1953, 3219
- 83.) G.R.A. Brandt, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine, J. Chem.
Soc., 1952, 2198
- 84.) H.J. Emeleus, H. Push, J. Chem. Soc., 1960, 1108
- 85.) H.J. Emeleus, D.E. Mac Duffie, J. Chem. Soc., 1961, 2597
- 86.) E.H. Man, D.D. Coffman, E.L. Muetterties, J. Am.
Chem. Soc., 81, 3575 (1959)
- 87.) H.J. Emeleus, D.M. Spaziant, Chem. Comm. 1968, 770
- 88.) H.J. Emeleus, J.M. Schreeve, P.M. Spaziant, J. Chem.
Soc. (A), 1969, 431
- 89.) H.J. Emeleus, B.W. Tattershall, J. Chem. Soc. Suppl.
Nr. 1, 1964, 5892
- 90.) J.A. Young, W.S. Dussel, R.D. Dresdner, J. Am. Chem.
Soc., 81, 1587 (1959)

- 91.) K.H. Flegler, A. Haas, Chemiker Ztg. 100, 1976,
Nr. 7/8, 339-340
- 92.) K.H. Flegler, Privatmitteilung
- 93.) A. Darmadi, Diplomarbeit Bochum 1977
- 94.) A. Darmadi, A. Haas, K. Tebbe, unveröffentliche
Ergebnisse
- 95.) C.J. Marsden, J. Fluorine Chem., 5, 401 (1975)
- 96.) G.R.A. Brandt, H.J. Emeleus, R.N. Haszeldine,
J. Chem. Soc., 2549 (1952)
- 97.) S.N. Nabi, N. Sheppard, J. Chem. Soc., 1959, 3439
- 98.) A.J. Downs, A. Haas, Spektrochim. Acta, 23A, 1023 (1967)
- 99.) L.J. Bellamy, "Ultrarotspektren und chemische Kon-
stitution", 2. Auflage, Dr. Dietrich Steinkopf
Verlag, Darmstadt 1966
- 100.) D.A. Barr, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1955, 4169
- 101.) W. Gombler, Privatmitteilung
- 102.) A. Darmadi, A. Haas, unveröffentliche Ergebnisse
- 103.) R. Paetzold, H.D. Schumann, A. Simon, Z. anorg. allg.
Chem., 305, 88-97 (1960)
- 104.) R. Paetzold, H.D. Schumann, A. Simon, Z. anorg. allg.
Chem., 305, 98-107 (1960)
- 105.) A. Simon, R. Patzold, Z. anorg. allg. Chem., 301,
246-260 (1959)
- 106.) S. Detoni, D. Hadzi, J. Chim. physique., 53, 760 (1956)

- 107.) J. Bellanoto, I.R. Barcelo, An. Fis, Quim. B, 52,
469 (1956)
- 108.) R.A. Heacock, Leo Marion, Can. J. Chem., 34,
1782 (1956)
- 109.) B. Witkop, Experientia, 10, 420 (1954)
- 110.) B. Chenon, C. Sondorfy, Can. J. Chem., 36, 1181 (1958)
- 111.) P.J. Stone, J. Cymermann Craig, H.W. Thompson,
J. Chem. Soc., 1958, 52
- 112.) R.C. Lord, R.E. Merrifield, J. Chem. Phys., 21,
166 (1953)
- 113.) E.A.V. Ebsworth, N. Sheppard, Spektrochim. Acta, 13,
261 (1959)
- 114.) H. Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie,
Weinheim 1968
- 115.) B. Koch, Dissertation Bochum 1975
- 116.) M. Lieb, Privatmitteilung
- 117.) C.W. Tullock. D.D. Coffman, J. Org. Chem., 25,
2016 (1960)
- 118.) G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen
Chemie, 2. Band, S. 648, Ferdinand Enke Verlag
Stuttgart 1978, 3. Auflage

LEBENS LAUF

24.4.1951 Geboren in Solo, Indonesien, als zweiter Sohn des Kaufmanns Salim Karjanto und seiner Ehefrau Catharina, geb. Ong

1957-1962 Volksschule in Solo

1963-1966 Mittelschule in Solo

1967-1969 Oberschule in Solo

Oktober 1969 Abitur am naturw.-math. Zweig

März 1970 Ankunft in Deutschland

WS 1970/71 Studienkolleg für Ausländer in Münster

WS 1971/72

WS 1971/72 Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum

SS 1977

SS 1976 Diplom-Hauptprüfung in Chemie

Juni 1976- Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

Juni 1977

Oktober 1977 Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

Seit dem 1.2.1978 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen